Termodinámica clásica

Gerardo Carmona

$$\int_{(I)\ A}^{B} \frac{\delta Q_{irrev}}{T_b} < \int_{A}^{B} \frac{\delta Q_{\ rev}}{T} = [S(B) - S(A)]$$

Temas de Física

las prensas de ciencias

Termodinámica clásica

GERARDO CARMONA

FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

las prensas de ciencias

Carmona, Gerardo
Termodinámica clásica/Gerardo Carmona. –2a ed. – México: UNAM, Facultad de Ciencias, 2010.
492 p. : il. ; 22 cm. Incluye índice.
Bibliografía: p. 482-483
ISBN 978-970-32-4497-3

1. Termodinámica. 2. Ingeniería química.
I. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ciencias. II.t.

536.7-scdd20 Biblioteca Nacional de México

Termodinámica clásica
1ª edición, 2007
2ª edición, 2010
2ª reimpresión, 2016

Diseño de portada: Laura Uribe

DR. © 2010.Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Circuito exterior, Ciudad Universitaria.
CP 04510. Del. Coyoacán. México Distrito Federal
editoriales@ciencias.unam.mx

ISBN: 978-970-32-4497-3

Pohibida la reproducción total o parcial de la obra sin el permiso del titular de los derechos patrimoniales

Impreso y hecho en México

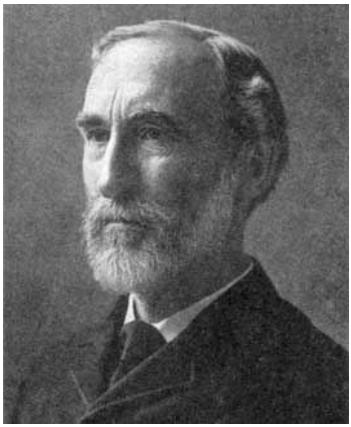
Prefacio

El título *termodinámica clásica*, no implica que exista una versión cuántica de esta teoría física como ocurre con la *mecánica clásica* y la *electrodinámica clásica*. La termodinámica clásica describe todos los sistemas macroscópicos independientemente de su naturaleza microscópica, describe los posibles estados macroscópicos accesibles y los procesos que los conectan; así como el comportamiento térmico de los sistemas y sus diferentes respuestas estáticas: térmicas, eléctricas, magnéticas, etc. al someterlos a la acción controlada del experimental. Y también determina los aspectos generales de lo que le ocurre a los sistemas abandonados a su propia evolución irreversible, independientemente del tiempo que tardan en llegar al estado final. Esta es la *termodinámica clásica*.

No es clásica aquella termodinámica que se ocupa de la evolución en el tiempo de las propiedades térmicas en cada punto r del espacio y que requiere de la introducción de propiedades adicionales a las de la termodinámica clásica como son las *conductividades* térmicas, eléctricas, o las respuestas dinámicas. Esa es *la termodinámica de sistemas fuera de equilibrio* que sí nos permite calcular el tiempo de relajamiento al estado de equilibrio y lo hace en términos de las conductividades mencionadas y de propiedades termodinámicas.

La estructura de la termodinámica puede presentarse de varias maneras, en términos de sus leyes a la manera fenomenológica, que es más intuitiva y que aparece en múltipes textos, o en términos de postulados en donde se exhibe la manera moderna de ver a la termodinámica, lo más parecido a otras formulaciones en la física teórica. Por ejemplo, en mecánica sabemos construir de inmediato el *hamiltoniano* de un oscilador armónico que es la función que contiene toda la información sobre el comportamiento mecánico del oscilador y con ayuda de las ecuaciones de *Hamilton*, que se siguen del *principio de Hamilton*, y de sus soluciones, obtendremos toda la evolución mecánica del oscilador. En termodinámica también es posible construir una función con toda la información termodinámica de una sustancia, y su comportamiento térmico se deriva de las ecuaciones de estado análogas a las ecuaciones de Hamilton. Y si se

desea incluir en el comportamiento termodinámico una transición de fase es necesario construir la función *ad hoc* y con el principio extremal, que implica el equilibrio y la estabilidad, podemos extraer la información termodinámica de esa función. Pero, ¿cómo construirla? Para ilustrar la manera en que el método trabaja es necesario disponer de la *formulación gibbsiana* de la termodinámica y además se requiere de la descripción fenomenológica de Landau, es decir, de las transiciones de fase en términos del parámetro de *orden*.



Joshua Willard Gibbs (1839-1903)

Este texto ha resultado de impartir el curso de termodinámica durante varios años, apoyado en diversos textos y en las frecuentes discusiones, amistosas, con Marcos Ley Koo.[1] Si hay alguna virtud se las debo a ellos y por supuesto que los defectos son míos. Sin embargo es necesario explícitamente agradecer a la vieja versión de Zemansky incluyendo sus bellas discusiones experimentales —aunque carezca de la poderosa ecuación de Euler— además también al texto sobrio de Pippard y a las dos versiones —primera y segunda edición— del texto de Callen en donde se presentan los postulados que le dan la estructura a la termodinámica. Por supuesto que también debo agradecer la presentación de la termodinámica en forma de postulados a Laszlo Tisza, aunque todo lo anterior es

[1] Agradezco muy profundamente a Marcos Ley Koo, que haya transformado las dudas que he tenido en otras totalmente diferentes a lo esperado por mí. Que las haya hecho chiquitas, unas; amplias y profundas, otras, pero tan serias que sólo quedaba reir. Gracias.

derivable desde 1873, de los trabajos en termodinámica de Joshua Willard Gibbs.

Como se dijo atrás, este texto resultó del curso de termodinámica de la *carrera de física* en la *Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México*, que se imparte en el sexto semestre. Los requisitos previos corresponden a tener información de los típicos cursos de *mecánica, electricidad y magnetismo*, sobre todo en aquellos aspectos que implican la trasferencia de energía. En este texto se han abierto algunas secciones, sólo como recordatorio, en donde se discute la transferencia de energía por realización de trabajo mecánico. Otro requisito previo corresponde al curso *Fenómenos colectivos*.

Paralelamente a la Termodinámica, los estudiantes también cursan *Mecánica Analítica*.[2] Tanto en Mecánica Analítica como en Termodinámica, tenemos a las *Transformadas de Legendre* que, en mecánica establecen la conexión sin pérdida de información, entre las funciones que tienen toda la información mecánica: el *hamiltoniano* y el *lagrangiano*, y en termodinámica la transformación de Legendre conecta a los potenciales termodinámicos que contienen toda la información termodinámica del sistema. Así que en el sexto semestre se estará compartiendo, al menos en estos dos cursos, la idea de construir funciones con toda la información requerida para describir al sistema, conectadas estas funciones mediante las transformadas de Legendre.

También es conveniente que el estudiante recuerde sus cursos de cálculo, ya que no se han abierto las secciones correspondientes a esa herramienta matemática básica requerida, y que consiste esencialmente en entender y manejar las *derivadas parciales* y el cálculo de áreas por integración. Sin embargo, fue necesario recordar la definición del *jacobiano* de una transformación y su empleo. Y el desarrollo de *Taylor* de una función de varias variables y su aplicación al *equilibrio y estabilidad*.

Finalmente quiero agradecer la influencia diaria de todos mis compañeros de trabajo del *Departamento de Física*, también a Mercedes Perelló, del Taller de Reproducción de la *Facultad de Ciencias*, con muchas observaciones sobre este escrito. Y muy particularmente quiero expresar mi estimación y agradecimiento a Matias Moreno Yntriago, del *Instituto de Física*, por su amistad, por el apoyo real que me brindó de diferentes formas y por su crítica a estas notas, que en algún momento empleó.

[2] Cuyo nombre Mecánica Analítica es derivado de las contribuciones de los matemáticos franceses: Lagrange con la Mecánica Analítica, Laplace con la Teoría Analítica de las Probabilidades, Fourier con la Teoría Analítica del Calor, etc.

Contenido

Prefacio 3
Contenido 7
Introducción 11

Capítulo uno
Conceptos, definiciones y Ley Cero 19

§1. Sistemas termodinámicos 19
§2. Observaciones generales 22
§3. Ley Cero 24
§4. Ecuación de estado térmica 27
§5. Cambios infinitesimales 28
§6. Algunas propiedades del sistema 30
Problemas 35

Capítulo dos
Ecuación de estado térmica 41

§7. Gas ideal 42
§8. Ecuación de estado de van der Waals 51
§9. Sólido magnético ideal 68
§10. Propiedades de las sustancias 82
§11. Fases de una sustancia pura 93
Problemas 102

Capítulo tres
Primera Ley 107

§12. Ecuación de estado calórica 108
§13. Interacción mecánica 114
§14. Capacidad térmica 122
§15. Relación entre las ecuaciones de estado 124
§16. Experimento de Joule-Kelvin-I 126
§17. Procesos politrópicos 129
§18. Calores latentes, pfaffianos 136
§19. Interacción química, Ley de Hess 138
§20. Ciclo de Carnot 142
§21. Máquinas térmicas 160

§22. Sistemas en estado estacionario 166
§23. Aplicaciones 168
Problemas 176

Capítulo cuatro
Segunda Ley 189

§24. Procesos irreversibles 191
§25. Enunciado de Clausius y de Kelvin-Planck 194
§26. Teorema de Carnot y corolario 197
§27. Desigualdad de Clausius 200
§28. Formulación de Carathéodory 207
§29. Cálculo de producción de entropía 216
§30. Conexión entre ecuaciones de estado 219
§31. Escala absoluta de temperatura 226
§32. El método de los procesos cíclicos 230
§33. Aplicaciones 232
Problemas 236

Capítulo cinco
Aplicaciones 243

§34. Procesos de enfriamiento 243
§35. Sólidos a bajas temperaturas 253
§36. Desmagnetización adiabática 254
§37. Sistemas dieléctricos 259
§38. Plasmas 261
§39. Refrigerador de dilución 263
Problemas 264

Capítulo seis
Tercera Ley 267

§40. Sus implicaciones 268
§41. Inalcanzabilidad del cero absoluto 276
Problemas 286

Capítulo siete
Formulación gibbsiana 289

§42. Variables independientes 290
§43. Postulados 292
§44. Ecuación de Euler 293
§45. Transformaciones de Legendre 304
§46. Equilibrio y estabilidad 316
Problemas 331

Capítulo ocho
Transiciones de fase 337

§47. Ecuación de Clausius-Clapeyron 338
§48. Estados de equilibrio estables, metaestables y curva espinodal 353
§49. Fenómenos críticos de van der Waals 356
§50. Transiciones orden-desorden de Landau 362
§51. Aplicaciones 368
Problemas 400

Capítulo nueve
Radiación de cuerpo negro 405

§52. Termodinámica de la radiación 406
§53. Ley de Wien (1896) 420
§54. Oscilador de Planck 427
§55. Radiación-materia 438
Problemas 447

Capítulo diez
Fluctuaciones térmicas 451

§56. Conexión entre probabilidad y entropía 452
§57. Distribución de fluctuaciones 460
§58. Otras fluctuaciones 465

Capítulo once
Termodinámica de procesos irreversibles 469

§59. Ecuaciones constitutivas 470
§60. Efectos cruzados 472
§61. Producción de entropía 473

Apéndice 477
Referencias 481
Indice 484

Introducción

I.- Por qué la termodinámica

Los sistemas físicos y modelos que se estudian en los cursos de física teórica, gradualmente pasan de ser modelos elementales al principio —cuyas formas de movimiento son simples— a otros modelos más y más complejos, después.

En mecánica, por ejemplo, las leyes fundamentales determinan el movimiento de una partícula sometida a fuerzas externas, lo que significa conocer tanto su posición, $\mathbf{r}(t)$, como su velocidad, $\dot{\mathbf{r}}(t)$, en función del tiempo. Se introducen además, conceptos que no sólo enriquecen la visión que tenemos de la naturaleza, sino que también facilitan muchos de los cálculos. Por ejemplo, conceptos como el de energía, momento lineal, momento angular, etc., han probado ser de naturaleza fundamental, pues bajo condiciones específicas satisfacen leyes de conservación. El paso siguiente que complica al sistema anterior resulta de considerar ahora a dos partículas que interaccionan mutuamente. La interacción entre ellas puede ser, por ejemplo, atractiva e inversamente proporcional a la distancia que las separa, como en el caso gravitacional, obteniéndose así la descripción *newtoniana* del movimiento planetario. Incluir tres partículas —el problema de tres cuerpos de Lagrange— hace el problema insoluble a menos que se consideren casos particulares para que sea aplicable la teoría de perturbaciones.

Y un sistema de muchas más partículas, N, resulta terriblemente complicado. Pero cuando las partículas están tan rígidamente unidas que las distancia entre ellas no cambia, se obtiene un cuerpo rígido ideal y la mecánica nos permite predecir su movimiento sin importar cuántas partículas tenga. Esto es así porque los N constituyentes del sistema ya no son completamente libres puesto que están sometidos a *constricciones* que reducen drásticamente el número de grados de libertad efectivos.

Supongamos ahora que las fuerzas que unen a las partículas ya no son tan fuertes o que sus energias individuales son tan grandes, comparadas con las energias de interacción atractiva, que esencialmente ya casi no hay partículas ligadas. Es decir, el sólido se ha

evaporado. Entonces a este nuevo sistema lo veremos como una nube de partículas, un gas, pero *constreñido* sólo a ocupar el volumen del recipiente que lo contiene.

Un sistema físicamente más rico —que los extremos en comportamiento mencionados como son el cuerpo rígido o el vapor en que se transformó— es un sólido en el que la distancia interpartícula puede variar levemente. Este es un medio deformable y la mecánica de medios continuos es la que describirá a dicho objeto con ayuda de algunos conceptos que aquí veremos.

Otro aspecto de la física teórica, no desligado de los conceptos que emplea la mecánica —que nos da las leyes dinámicas independientemente del origen de las fuerzas— es la teoría electromagnética. Si continuamos con la descripción como en el párrafo anterior considerando sólo un objeto cargado en presencia de un campo eléctrico, deberemos hacer uso de los mismos conceptos de la mecánica de una partícula, pero ahora es de profundo interés el campo generado por la carga en estudio. El considerar dos cargas puede ser un problema similar al de la mecánica, pero no es así ya que hay un ingrediente adicional generado por la teoría electromagnética de Maxwell y que consiste en que una carga acelerada, $\ddot{\mathbf{r}}(t) \neq 0$, pierde energía por la radiación electromagnética que emite. Por ello difícilmente podremos tener configuraciones de carga estables a menos que las coloquemos en dieléctricos, no conductores, que reducen la movilidad de las cargas; o en metales conductores aislados en los cuales las cargas se mueven más libremente distribuyéndose rápidamente de acuerdo a la geometría del conductor, hasta que no cambia más en el tiempo.

En el caso de un dieléctrico inicialmente neutro podemos inducir distribuciones de carga al someterlo a un campo eléctrico externo, el cual está a nuestro control. Esto es así porque a nivel microscópico, atómico o molecular, tenemos distribuciones de carga que el campo eléctrico, externo a la molécula, separa y orienta produciendo pequeños dipolos eléctricos. Estas distribuciones de carga, atómicas o moleculares, y los dipolos inducidos son posibles sólo porque la *mecánica cuántica* impone condiciones tales a nivel atómico que las hace estables. De manera que una colección muy grande de átomos, por ejemplo de un sólido, es capaz de exhibir macroscópicamente una *respuesta* eléctrica ante un campo eléctrico aplicado.

Similarmente se puede observar una *respuesta* magnética en ciertos materiales que contienen *hierro, níquel, cobalto* o *gadolínio*, cuando se les somete a un campo magnético externo. Esta respuesta magnética macroscópica, es posible ya que a nivel microscópico cierta clase de átomos poseen momentos dipolares magnéticos cuyo origen está en el espín neto del átomo: electrones y nucleones.

El cuerpo deformable, elástico, ya sea un sólido tridimensional, una superficie o una cuerda; también la nube de partículas en que se transformó el cuerpo rígido, incluso el sólido dieléctrico, el sólido magnético, etc. todos estos sistemas son sistemas cuyo comportamiento, es decir, su *respuesta* a estímulos externos *no está completamente determinado* desde el punto de vista mecánico, eléctrico, magnético, etc. Su comportamiento no está determinado porque requerimos de especificar la temperatura del sólido, de la cuerda de violín, del imán, etc. Veamos.

Para una membrana de área fija o una cuerda de longitud fija podemos tener diferentes tensiones a diferentes temperaturas y por ello vemos que vibran de forma diferente. Los modos de oscilación varían de una temperatura a otra.[3] En el caso de una lámina vibrante con un polvo fino depositado en ella se puede observar la formación de diferentes *figuras de Chladni* a diferentes temperaturas. Igualmente la polarización eléctrica, o la respuesta del dieléctrico ante el campo eléctrico no es única pues también depende de la temperatura. El por qué y cómo de esta dependencia con la temperatura lo responde la *termodinámica* y la *mecánica estadística*.

La termodinámica y la mecánica estadística de sistemas en equilibrio consideran los fenómenos producidos por la acción *cooperativa* de un gran número de átomos y moléculas en continuo movimiento, generando sus propias y específicas leyes. El objeto de estudio de ambas estructuras teóricas es el mismo, la diferencia esencial está en los diferentes principios en los que se apoyan.

La *termodinámica* al estudiar las propiedades del sistema lo hace apoyándose en *cuatro leyes básicas*, las cuales resultan de observaciones macroscópicas experimentales muy generales. Por ello se dice que es una teoría completamente fenomenológica y que sus implicaciones son completamente generales pues son independientes de cualquier modelo microscópico, independiente de la estructura molecular de las sustancias.

En cambio, la mecánica estadística requiere de las leyes dinámicas microscópicas, de un modelo molecular y debido al gran número de partículas que forman al sistema, requiere además de los conceptos y técnicas de la teoría de probabilidades. La distinta naturaleza y extensión, asi como los fundamentos y las aplicaciones con ambos enfoques, obliga a una presentación por separado. Este texto tratará sobre lo que se ha denominado *Termodinámica Clásica*, que es la teoría que describe sistemas macroscópicos en estados de equilibrio.

[3] Afinar un violín a la intemperie para tocar después al interior, es algo que nunca debe hacerse.

II.- Resumen histórico

Históricamente la termodinámica nació de la interrelación entre las necesidades industriales y el conocimiento científico. La invención de la máquina de vapor y su aplicación durante el siglo XVIII, generó la revolución industrial y estimuló la investigación teórica con objeto de aumentar su eficiencia en la producción de trabajo. En 1824 Sadi Carnot, ingeniero militar, publicó un trabajo en donde estudia las máquinas térmicas con técnicas que en ese momento no eran convencionales, el más importante resultado conocido como el teorema de Carnot, establece una relación entre la eficiencia de las máquinas de Carnot y las máquinas térmicas reales. El teorema de Carnot fue posteriormente reinterpretado por Clausius, alrededor de 1850-1854, para transformarse en la formulación moderna de la segunda ley de la termodinámica. El concepto fundamental, fenomenológico, que introduce la segunda ley es la existencia de una variable de estado, la entropía, totalmente nueva y sin análogo mecánico y cuyo comportamiento está estrechamente asociado a los *procesos irreversibles*. En aquella época el método de investigación en termodinámica se apoyaba en los procesos cíclicos infinitesimales con los cuales se obtenían relaciones de interés físico. Este método se ilustrará en el capítulo *cuatro* y también con esto ilustraremos la clase de técnica que se dejó de lado al ser sustituidas por el método poderoso y elegante de J.W. Gibbs. La segunda ley de la termodinámica fue también objeto de estudio desde la tesis doctoral de Max Planck, quién sistemáticamente trató de demostrar el contenido fundamental del concepto de entropía. Posteriormente al dirigir sus investigaciones a la termodinámica de la radiación electromagnética en equilibrio térmico, Planck llegó a las últimas consecuencias termodinámicas al obtener el espectro de la radiación, la distribución de energía térmica en las frecuencias del campo electromagnético en términos de un parámetro de ajuste experimental α. El siguiente paso de Planck consistió en recurrir a la mecánica estadística para establecer el modelo microscópico que justificara la distribución espectral obtenida, lo que implicó la determinación de dos constantes fundamentales, $\alpha = h/k$, la constante que ahora llamamos de Planck, h, y la constante de Boltzmann, k, y el descubrimiento de los *cuanta*. Tan sólo este ejemplo ilustra el poder de la termodinámica clásica y la mecánica estadística.

Alrededor de 1840 las investigaciones de Joule y Kelvin, de Mayer y Helmholtz, permitieron establecer el equivalente mecánico del calor, y consecuentemente la ley de conservación de la energía se extendió a sistemas termodinámicos después de que R. Clausius eliminara el *imponderable calórico*. También la contribución del químico suizo Hess, alrededor de 1840, incluyó muchos de los fenómenos

químicos observados en el contexto de lo que es la primera ley de la termodinámica.

Ya se mencionó que fueron de importancia fundamental los trabajos de J. W. Gibbs publicados alrededor de 1870, porque en ellos se introduce un nuevo método de investigación en términos de superficies termodinámicas y potenciales termodinámicos, pudiéndose establecer las condiciones generales de estabilidad, la descripción de sistemas heterogéneos, etc. Los trabajos de Gibbs constituyen la formalización de la termodinámica como una teoría, con la versatilidad de atacar eficientemente los viejos y los nuevos problemas. Debemos señalar que Gibbs no sólo reestructuró la termodinámica, construyó además la descripción alternativa del sistema: la *mecánica estadística*, y la construcción fue de tal manera que los elementos esenciales introducidos por él —es una teoría hamiltoniana con técnicas probabilísticas— se mantuvieron a pesar de la ruptura de todos los conceptos *clásicos* que la mecanica cuántica provocó.

De lo dicho anteriormente se desprende que muchos de los aspectos fundamentales de la termodinámica se desarrollaron en el siglo XIX, dejando muy atrás aquel nivel tecnológico que requería de refrigeradores para el transporte de carne desde Australia hasta Inglaterra. Hoy los requerimientos industriales son bastante más sofisticados y la herramienta teórica ha sido capaz de verificar sus leyes en un amplio intervalo de temperaturas, densidades y presiones.

III.- Las leyes de la termodinámica

La termodinámica tiene una estructura deductiva y su contenido fundamental está establecido en cuatro leyes cuyo origen se encuentra a nivel macroscópico, puramente observacional, fenomenológico:

◦ La *ley cero* nos dice que si tenemos varios sistemas termodinámicos físicamente diferentes pero en contacto y en equilibrio térmico; entonces, para caracterizar este equilibrio es necesario que exista una nueva variable no mecánica, la *temperatura empírica*, que es independiente de la naturaleza de los sistemas, pero que acopla a las variables que caracterizan a cada sistema a través de las llamadas *ecuaciones de estado térmicas*.

◦ La *primera ley* de la termodinámica, es la ley de conservación de la energía pero para sistemas macroscópicos. La hipótesis de esta conservación macroscópica de energía, requiere de la introducción de una nueva cantidad que caracterizará a la nueva interacción no-mecánica entre los macro-sistemas. Esto es, si en los cursos de mecánica, electricidad, etc. se introdujo el concepto de

trabajo mecánico, W, como la forma de transferir energía al sistema.[4] Ahora en termodinámica es necesario introducir también la forma no-mecánica de transferir energía al macro-sistema: la transferencia de energía térmica, Q, que llamaremos *calor*.

La observación experimental en relación con estas transferencias de energía se traduce en que es necesaria una nueva variable: la *energía interna*, U, que es una función de las variables termodinámicas que caracterizan al sistema particular. Esto significa que existe otra ecuación de estado que llamaremos *ecuación de estado calórica*.

◦ Podemos imaginar muchos procesos, en una dirección o en otra, pero la *segunda ley* reduce el número de procesos de los que ocurren realmente en la naturaleza, como lo hacen las otras leyes. La segunda ley reconoce y hace evidente que existe una asimetría en la naturaleza puesto que es imposible el flujo espontáneo de calor de un cuerpo frío a otro caliente, aunque sí ocurre el proceso inverso. También apreciamos la asimetría en que podemos disipar todo el trabajo, W, y transferirlo en forma de calor, Q, a un sistema, esto es $W \to Q$, como único efecto. El inverso $Q \to W$, que significa tomar calor de un sistema y transformarlo íntegramente en trabajo, como único efecto, no es posible. Esta asimetría en la naturaleza no es otra cosa más que la existencia de procesos irreversibles, y esta asimetría *nos obliga* a introducir una nueva variable, la *entropía*, cuyo comportamiento exhibe esta asimetría. Es por ello que se dice que, para un sistema aislado, la entropía o permanece constante o crece, dependiendo de la naturaleza de los procesos que ocurran en su interior.

◦ En 1906 se agregó otra ley que también resultó de observaciones fenomenológicas, el teorema de W. Nernst o *tercera ley*. El teorema dice que si la temperatura absoluta $T \to 0K$, los procesos de equilibrio que ocurran se realizarán sin variación de la entropía, $\Delta S = 0$. Este es el enunciado débil de Nernst. El enunciado fuerte se debe a Planck y dice que si $T \to 0K$, entonces $S \to 0$. Este teorema nacido de la fisicoquímica para determinar las constantes químicas necesarias en el estudio de las reacciones, fue determinante en la naciente teoría cuántica y por supuesto que también en la teoría cuántica del estado sólido, pues obliga a un comportamiento característico de las capacidades térmicas a bajas temperaturas de los sólidos —aunque también obliga a los líquidos y a los gases cuando se encuentran a bajas temperaturas—. Un comportamiento cualitativamente similar se obtuvo del primer modelo del sólido unidimensional creado por Einstein, quien construyó, con este ejemplo, la mecánica estadística cuántica antes de que la misma mecánica

[4] No importa si el sistema es microscópico o macroscópico, porque en ese curso no se pretende ver la termodinámica.

cuántica fuera formalmente establecida; ya que fue suficiente suponer que los átomos del sólido, que realizaban oscilaciones pequeñas alrededor de posiciones fijas en el cristal, se comportaban como osciladores armónicos y éstos, ya lo había visto Einstein, tienen energias discretas.

IV.- Sistemas de interés

Hemos hecho un breve resúmen de las leyes de la termodinámica y todas, excepto la tercera, nos han obligado a introducir una variable *no mecánica*. Es decir, hemos visto que la *ley cero* obliga a la existencia de la temperatura, la *primera ley* a la existencia de la energía interna y la *segunda ley* a la existencia de la entropía. Y la *tercera ley* nos dice la manera en que la entropía debe comportarse a bajas temperaturas.

También observamos que la temperatura es un parámetro excepcional ya que, al variar la temperatura en un amplio intervalo de valores, podemos apreciar cambios notables en las propiedades de la materia. Por ejemplo, uno de los fenómenos más comunes, observados en condiciones naturales, resulta del comportamiento del agua, H_2O; esa sustancia tan singular que nos rodea, y que afortunadamente por sus propiedades estabiliza térmicamente el planeta. Del agua, observamos con facilidad, casi sin necesidad de tener un laboratorio, sus fases sólida (el hielo-I), líquida y vapor. Y para observar algo similar con otras sustancias es necesario tener acceso a otros intervalos de temperatura y de presión, que dependen fuertemente de la sustancia misma. De hecho, la intensidad con la que los átomos de una sustancia interaccionan, determinará la temperatura de fusión y también la región termodinámica en donde sus fases coexisten.

Por ello, la riqueza de la termodinámica no sólo se encuentra en sus leyes, sino también en la riqueza del comportamiento de las diferentes sustancias en la naturaleza.[5]

Por ejemplo, una sustancia pura excepcionalmente singular es el helio: es necesario bajar la temperatura hasta el orden de unos cuantos *kelvins*, si se trata del helio-4, para encontrar las fases líquida y gaseosa y su coexistencia. En el caso del helio-3, que es más ligero porque tiene un neutrón menos en el núcleo, se requiere de bajar un poco más la temperatura. Pero hay otras propiedades que hacen de los helios 3 y 4, completamente diferentes entre sí, ambos son superfluidos, el helio-4 a temperaturas del orden de los *kelvins* pero el helio-3 a temperaturas de *milikelvins* y este último

[5]Esta observación es la que motiva esta última sección IV.

tiene propiedades magnéticas. ¿Qué es lo que los hace tan diferentes termodinámicamente? ¿Por qué es necesario bajar tanto la temperatura en el helio-3 para observar sus fases superfluidas? Bajar tanto la temperatura, que sólo es posible ver sus fases en los laboratorios y ¡en ninguna otra parte del universo! Estas diferencias de comportamiento ocurren no nada más porque el helio-3 sea más ligero, sino además porque es un fermión, tiene un espín total semientero, a diferencia del helio-4 que es un bosón con espín cero. Esto significa que el origen de la diferencia de comportamiento termodinámico, macroscópico, se encuentra en el núcleo del átomo de helio. ¿Qué clase de fenómeno cooperativo es este? ¿Cuántos órdenes de magnitud hay desde lo micro a lo macro?

Y para el comportamiento magnético de los materiales, ocurre igual. Tenemos sólidos que son totalmente inertes magnéticamente, aunque todos los materiales exhiben diamagnetismo y esta propiedad no depende de la temperatura —pero aparece en los superconductores como *diamagnetismo perfecto*—. Otros materiales que no son inertes magnéticamente, exhiben comportamiento magnético sólo en presencia de campos magnéticos externos a él, estos son los *paramagnetos*. Otros exhiben comportamiento magnético aún en ausencia de campo externo, estos son los *ferromagnetos*. Y puede haber transiciones entre una fase magnética y otra y para conseguirlo se requiere de modificar la temperatura. Ocurre algo parecido con los paraeléctricos y los ferroeléctricos que nada tienen que ver con el fierro, tienen esos nombres sólo por el comportamiento análogo.

Se ha mencionado a los gases, líquidos, sólidos, superfluidos, superconductores, ferromagnétos, etc. sólo para indicar que aparte de las leyes de la termodinámica es también de interés el comportamiento térmico de los materiales, que por supuesto es gobernado por las leyes de la termodinámica, por conceptos generales de la física. Y aunque muchas de estas propiedades no pudieron en su momento ser predichas, todas ellas son consistentes con la termodinámica. Todo este comportamiento macroscópico de los materiales, en su aspecto termodinámico, obliga a hacernos una imagen del mecanismo responsable de ese fenómeno cooperativo, es decir, de cuál es la nueva interacción relevante al problema.[6]

[6]K. Onnes nunca se esperó encontrar un metal superconductor en 1911 a temperaturas de helio líquido, así como en 1986 Bednorz y Müler tampoco esperaban encontrar superconductores en cerámicas, que son óxidos de cobre, a temperaturas no de helio líquido, sino de nitrógeno líquido.

¿Cuál es el mecanismo que usamos para construir una imagen, nuestra imagen, de la naturaleza? Procedemos de lo macro a lo micro, como Einstein mismo mostró tanto en su trabajo sobre el movimiento browniano como en el trabajo que implicó la existencia del fotón. ¿O procedemos de lo micro a lo macro? ¿Qué es micro?

Capítulo uno
Ley Cero

un sauce de cristal, un chopo de agua,
un alto surtidor que el viento arquea,
un árbol bien plantado mas danzante,
un caminar de río que se curva,
avanza, retocede, da un rodeo,
y llega siempre:
...
...
...
"Piedra de sol".
Octavio Paz.

Con la termodinámica clásica estudiaremos las propiedades térmicas y su interrelación con otras propiedades de origen mecánico, eléctrico, magnético, etc. Estudiaremos sistemas constituidos por muchas partículas, sin recurrir a modelos microscópicos y sólo para situaciones físicas particulares que son los estados de equilibrio. La termodinámica clásica estudia además los procesos de equilibrio o sea la transición inducida del sistema, de un estado de equilibrio a otro sin que por ello se limite en el estudio de procesos no inducidos, espontáneos o de no equilibrio.

Antes de iniciar la descripción de las propiedades de interés de un sistema es necesario aclarar el contenido de algunos términos empleados en el párrafo anterior, como: sistema termodinámico, estados de equilibrio, transición entre estados de equilibrio, etc.

§1. Sistemas termodinámicos

Cualquier objeto constituido por un gran número de partículas, en tal cantidad que su tamaño sea mucho mayor que las dimensiones típicas atómicas o moleculares, podrá considerarse un sistema macroscópico. En este sentido todos aquellos sistemas que mencionamos en la *introducción* —cuyas *respuestas*, en el contexto de la mecánica, la electricidad, el magnetismo, etc., no están del todo determinadas— son sistemas macroscópicos.

A los atributos macroscópicos que caracterizan al sistema y su relación con los alrededores, como son, por ejemplo, el volumen ocupado por el sistema o su densidad, la presión, la concentración de las diferentes especies químicas, la polarización eléctrica y el campo eléctrico en el que está inmerso el dieléctrico, o la polarización magnética y el campo magnético en el que está inmerso el material magnético, etc., se llamarán *parámetros macroscópicos*. Dichos parámetros pueden ser clasificados como *externos o internos*.

Por ahora, se denotará en general por a_k a los parámetros externos que son las cantidades determinadas por la posición de cuerpos no incluidos en el sistema.

Por ejemplo, se puede colocar al sistema de interés en presencia de un campo externo cuya intensidad está determinada por las fuentes del campo, cargas o corrientes. Estos campos obligarán al sistema a responder produciendo una polarización, diferente de cero, asociada a ese campo. Con esto también podemos ver por qué el volumen puede ser considerado como un parámetro externo. Esto es así porque el volumen que ocupa un gas está determinado por la posición de cuerpos externos al gas como son las paredes del recipiente y en respuesta a su presencia el gas ejercerá una presión. Sin embargo esta elección de variables no es única ya que se puede imponer sobre el sistema una presión externa a través de las paredes, y el sistema responderá ajustándo la posición de las paredes libres de moverse, cambiando el volumen con el fin de balancear la presión externa con la interna. Entonces, las condiciones físicas a las que se sujete el sistema, establecerán cuáles son los parámetros externos.

Es claro que las a_k deberán ser función de las coordenadas de los cuerpos externos al sistema, o dicho de otro modo, están determinadas por las condiciones que el experimental elija.

Por ahora, se denotará en general por b_k a los parámetros internos o respuesta, que son cantidades determinadas por propiedades intrínsecas del sistema. Por ejemplo, la distribución espacial de las partículas sugiere la definición de la densidad o la concentración de las especies químicas diferentes. También podemos imaginar que el movimiento de átomos o moléculas, si es violento, sugiere un alto valor de la presión interna, de la energía interna, etc. La presencia de grados de libertad microscópicos a nivel molecular, como la existencia de dipolos eléctricos o magnéticos, permitirá incluir para la descripción de la muestra, a variables como la polarización eléctrica a nivel macroscópico y también a los correspondientes campos internos, generados por su naturaleza intrínseca. Pero este estado cooperativo, este movimiento intrínseco al interior del sistema depende a su vez de la posición de los cuerpos externos, que determi-

nan el valor de las $\mathbf{a_k}$, por ello supondremos que

$$\mathbf{b}_i = \mathbf{b}_i \left(...\mathbf{a}_j ..; ...\mathbf{b}_k ... \right),$$

es decir, que los parárametros internos están determinados por los parámetros externos y por algunas de las propiedades intrínsecas del sistema. Cuando veamos la **ley cero** veremos cómo se genera esta relación.

Ahora nos preguntamos: ¿cuántos parámetros macroscópicos determinan el estado del sistema? la respuesta la dará la naturaleza al someter al sistema a las observaciones del experimental, y por ello diremos que el *estado del sistema* se determina cuando conocemos el conjunto de los *parámetros macroscópicos independientes*. La determinación de este conjunto independiente se realiza, *a posteriori*, al especificar las características físicas del sistema.

Y ahora es necesario hacer una observación de gran importancia acerca de la relación entre las variables internas y externas. Debemos notar que el estado del sistema es **independiente de su historia**. Esto significa que la *termodinámica clásica* evitará toda referencia temporal acerca de la evolución del sistema. Con esto nos hemos limitado, puesto que no podremos describir sistemas que hayan quedado atrapados en cierta clase de configuraciones, como los vidrios; la espada del Samurai doblada en capas, 2^n veces; los metales templados y la mezcla de dominios que tienen, etc. Todos son sistemas cuyo estado actual –el hoy–, depende fuertemente de su historia pasada, son sistemas con **histéresis**.

De igual manera, tampoco es posible estudiar con la termodinámica clásica lo que le ocurre en detalle a un sistema cuando es perturbado fuertemente por agentes externos a él, o cuando habiendo sido preparado inicialmente en una configuración particular mediante *constricciones*, se le deja libre para evolucionar espontáneamente al relajar las constricciones. La descripción de esta clase de evolución requiere de la extensión de la termodinámica y de otras herramientas que describen adecuadamente la cinética del sistema con detalle.

Se ha dicho que al fijar el valor del conjunto de los parámetros independientes se especifica el estado del sistema, esto quiere decir que también se especifican los valores de los otros *parámetros macroscópicos dependientes*. Y, a todas aquellas cantidades que se determinan cuando se fija el estado del sistema, les llamaremos *variables de estado*.

Hasta ahora nos hemos referido sólo a sistemas cuya masa es fija y que puede intercambiar energía con los alrededores.[7] Si el sistema además intercambia masa, diremos que es un sistema abierto,

[7] En relatividad masa y energía son un solo concepto, pero como esta termodinámica es no-relativista, es necesario hacer la distinción.

y diremos también que su estado es estacionario cuando las variables de estado son constantes en el tiempo, esta situación sólo puede resultar por la acción constante de fuentes externas al sistema abierto. Posteriormente estudiaremos algunos sistemas abiertos en estado estacionario como son las toberas, turbinas, etc. en tanto que ahora dedicaremos toda la atención a sistemas cerrados.

Para concluir esta sección, señalemos que la colección de parámetros termodinámicos o variables de estado, pueden dividirse en dos grupos de naturaleza diferente. Las **variables intensivas** que por su naturaleza conceptual son independientes del tamaño o de la masa del sistema. Ejemplos de esta clase de variables son la temperatura, la presión, la densidad de masa, la densidad de energía, etc. La otra colección son las **variables extensivas** que son proporcionales a la masa o al volumen.

§2. Observaciones generales

Establecer cuáles son las condiciones fisicas en las que se encuentra el sistema, implica establecer su relación con los alrededores y así también sus interacciones.

Empezaremos definiendo un **sistema aislado** como un sistema que no intercambia ni energía, ni partículas con los alrededores. Bajo estas condiciones, la influencia del exterior no se cancela completamente sino que se mantiene fija . Es claro que esto es una idealización y que para conseguirla prácticamente en el laboratorio, es necesaria la búsqueda de materiales tales que las paredes del recipiente impidan la entrada o salida de partículas; que sean indeformables para que no haya cambio en el volumen, independientemente del valor de las presiones interna y externa al sistema. Que se mantengan fijos también los posibles campos, eléctrico, magnético, gravitacional, etc. Esto es, que se impida toda clase de interacciones como las que hemos aprendido en los cursos previos a la termodinámica, y que finalmente se aisle térmicamente al sistema, cancelando así también a la interacción térmica, estas son las paredes aislantes.

Sea un sistema aislado compuesto; esto es, un sistema que está constituido de varias partes que mantienen una relación entre sí. Las partes pueden interaccionar intercambiando energía, volumen e incluso partículas. O también las partes pueden ser sistemas aislados y por ello sometidos por constricciones internas al sistema global. Es necesario insistir que, en cualquier caso, el sistema compuesto siempre estará aislado. Sin embargo, el experimental puede intervenir internamente sobre el sistema global, pero únicamente para eliminar constricciones internas y cuando lo hace se inicia un

proceso sobre el cual el experimental ya no tiene ningún control. Entonces al quitar la constricción se inicia un proceso espontáneo y este proceso termina en un estado de equilibrio con un grado menor de constricción. De manera que:

◦ *Un sistema aislado y compuesto de partes, siempre tiende a un estado de equilibrio después de relajar una constricción interna. Su evolución, fuera del control del experimental, es espontánea y si mantenemos ese aislamiento nunca se apartará de ese estado final.*[8]

Hemos introducido ya la pared aislante y ahora queremos transformarla en una pared **diatérmica**; esto lo conseguiremos manteniendo el aislamiento en todos aquellos modos de interacción bien conocidos, como los mecánicos, eléctricos,...etc., pero relajando la condición en lo que se refiere a la interacción térmica. Entonces la pared diatérmica es aquella que permite la interacción únicamente en el *modo de interacción térmico*, característico de la termodinámica con el cual empezaremos a familiarizarnos.

Sean dos sistemas S_1 y S_2 que podrán ser de naturaleza física muy diferente y consecuentemente descritos por variables de naturaleza diferente. Ambos sistemas se encuentran inicialmente aislados (por separado) y en su propio estado de equilibrio termodinámico. Pongamos ahora a los dos sistemas en contacto térmico a través de una pared diatérmica impidiendo simultáneamente todas las otras interacciones, que globalmente llamaremos mecánicas. Esto lo consigue el experimental fijando todos los parámetros externos a_k con los que puede manipular al sistema.

Entonces el experimental *fija el valor de los parámetros externos de cada sistema* S_1 y S_2, *los pone en contacto térmico mediante una pared diatérmica, y observa lo que le ocurre al sistema compuesto* $S = S_1 \cup S_2$. Pueden ocurrir dos cosas:

I) permanecen en el mismo estado, o

II) se inicia un proceso espontáneo y natural, como consecuencia de la interacción térmica, que conduce a ambos sistemas a un estado final de equilibrio térmico.

En el primer caso diremos que puesto que no se inició ningún proceso espontáneo, ambos sistemas juntos o por separado se encuentran en equilibrio térmico mutuo. En el segundo caso, el estado inicial corresponde al de un sistema compuesto fuera de equilibrio y es necesario esperar un cierto tiempo, ajeno a la termodinámica clásica, para que el equilibrio se establezca en el estado final de equilibrio mutuo.

En cualquiera de los dos casos el estado final de equilibrio está

[8]Esta observación tiene más información de la que se requiere para construir la ley cero. Más adelante veremos que nos conduce al segundo postulado de la termodinámica gibbsiana.

caracterizado por los parámetros externos, previamente fijados, y por los nuevos valores de los parámetros internos que espontáneamente, en II), se ajustaron al equilibrio mutuo.

Ahora, imaginemos que el sistema compuesto $S_1 \cup S_2$ se pone en contacto térmico con un tercer sistema S_3. Entonces podrá ocurrir, como antes, uno de los dos casos señalados: I) o II). Es decir: el equilibrio del sistema compuesto $S_1 \cup S_2 \cup S_3$ no se altera, o se destruye alcanzando después de un tiempo otro estado de equilibrio térmico mutuo, como se dijo anteriormente. Observamos además, que si las paredes diatérmicas responsables del contacto térmico entre los tres sistemas son sustituidas de nuevo por paredes aislantes, el estado de equilibrio no se altera. Si de nuevo se reestablecen las diatérmicas tampoco el estado de equilibrio se altera.

Podemos afirmar de la evidencia experimental anterior que si S_1 está en equilibrio térmico separadamente con S_2 y con S_3, entonces también S_2 y S_3 estarán en equilibrio térmico entre sí. A esta propiedad se le llama **transitividad del equilibrio térmico** y nos permite justamente introducir el concepto de temperatura empírica *como aquella propiedad que tienen en común sistemas en equilibrio térmico, sin importar la naturaleza física diferente de cada sistema.*

Por todo lo anterior, diremos que el estado de equilibrio de un sistema está determinado no sólo por el parámetro externo a sino también por otra propiedad intrínseca del sistema: la **temperatura empírica**, t. Lo anterior implica que el valor de la respuesta b, ahora ya está determinado por la función:

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}\,(\mathbf{a}, t)\,.$$

En el siguiente inciso precisaremos estas observaciones,[9] para poder apreciar el valor de las implicaciones fenomenológicas.

§3. Ley Cero

La propiedad de transitividad del equilibrio térmico, discutido en el inciso anterior, constituye la **ley cero** de la termodinámica. Ahora rediscutiremos esa fenomenología para obtener las implicaciones de manera precisa. Para ello consideremos que los sistemas S_j son descritos inicialmente por sólo el par de variables: $(\mathbf{a}_j, \mathbf{b}_j)$, la variable externa y la variable interna que es la respuesta asociada, respectivamente. Como tendremos tres sistemas el subíndice j tomará los valores $j = 1,\ 2$ ó 3. El subíndice j se asocia al sistema S_j, el cual supondremos inicialmente aislado; esto significa que las condiciones externas que determinan el valor del parámetro externo $\mathbf{a}_j$

[9] Siguiendo a A. B. Pippard y L. García Colín S.

están fijas y no serán alteradas por el experimental, consecuentemente el parámetro interno adoptará un cierto valor fijo.

Sean los sistemas S_1 y S_2 aislados por separado y fijos en los estados determinados por los cuatro valores: $(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1)$ y $(\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2)$. Al ponerlos en contacto térmico ocurrirá : I) ó II) como en el inciso anterior. Experimentalmente nos interesa determinar el estado del sistema S_2 que no altera el equilibrio de S_1 al ponerlos en contacto. Por ello, el experimental tiene que modificar el valor de $\mathbf{a}_2$ y consecuentemente producir aquella respuesta $\mathbf{b}_2$, que no altere el estado de S_1. Vemos entonces que de las *cuatro* variables necesarias para describir a los dos sistemas por separado, es necesario especificar sólo *tres* cuando están en equilibrio, la cuarta está determinada. Esto significa que debe existir una función:

$$F\left(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1; \mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2\right) = 0. \tag{1.1}$$

Esta función permite determinar el valor de la cuarta variable que en este caso será $\mathbf{b}_2$,[10] esto es:

$$\mathbf{b}_2 = \mathbf{f}_2\left(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1; \mathbf{a}_2\right). \tag{1.2}$$

Ahora, de manera análoga ponemos en contacto térmico a los sistemas S_3 y S_2; donde el sistema S_2 es el intermediario, y S_3 está en un estado prefijado, como fue el caso de S_1. Entonces existirá un valor de $\mathbf{b}_2$ para el cual el equilibrio no se rompe, esto significa que existe una función:

$$G\left(\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_3; \mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2\right) = 0, \tag{1.3}$$

que determina el valor de $\mathbf{b}_2$, esto es:

$$\mathbf{b}_2 = \mathbf{g}_2\left(\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_3; \mathbf{a}_2\right). \tag{1.4}$$

Aquí vemos a las ecuaciones (1.2) y (1.4), como las implicaciones del equilibrio entre los dos pares de sistemas (S_1, S_2) y (S_2, S_3), por separado. Ahora pediremos que el valor numérico de $\mathbf{b}_2$ sea el mismo, independientemente del sistema con el que estuvo en contacto, lo cual significa que el sistema S_2, *no los reconoce térmicamente diferentes aunque lo sean fisicamente*. Entonces esta imposición selecciona de toda una colección de estados de S_1 y de S_3, sólo a unos cuantos que deberán cumplir con:

$$\mathbf{f}_2\left(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1; \mathbf{a}_2\right) = \mathbf{g}_2\left(\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_3; \mathbf{a}_2\right). \tag{1.5}$$

Pero, de acuerdo a la propiedad de transitividad del equilibrio térmico, (S_1, S_3) deberán estar en equilibrio mutuo y deberá ser válida una

[10] Nos interesa examinar la respuesta del sistema S_2; esa es la razón de obtener explícitamente a la variable interna b_2, porque esa es la respuesta del sistema S_2.

relación similar a la expresada por las ecuaciones (1.2) y (1.4). Es decir existe una función:

$$H\left(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1; \mathbf{a}_3, \mathbf{b}_3\right) = 0. \tag{1.6}$$

Las ecuaciones (1.5) y (1.6) son expresiones diferentes de una misma condición física y por tanto sus implicaciones deberán ser equivalentes. Esto obliga a que la dependencia en la variable $\mathbf{a}_2$ en las funciones $\mathbf{f}_2$ y $\mathbf{g}_2$ sea tal que la igualdad (1.5) entre ambas resulte independiente de $\mathbf{a}_2$. Que se consigue si se supone que:

$$\mathbf{f}_2\left(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1; \mathbf{a}_2\right) = \phi_1\left(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1\right)\zeta\left(\mathbf{a}_2\right) + \eta\left(\mathbf{a}_2\right) \tag{1.7}$$

y

$$\mathbf{g}_2\left(\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_3; \mathbf{a}_2\right) = \phi_3\left(\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_3\right)\zeta\left(\mathbf{a}_2\right) + \eta\left(\mathbf{a}_2\right). \tag{1.8}$$

Sustituyendo las expresiones anteriores en la igualdad (1.5) y después de cancelar a ambos lados las contribuciones provenientes de $\mathbf{a}_2$, resulta que el equilibrio entre los sistemas (S_1, S_3) implica que:

$$\phi_1\left(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1\right) = \phi_3\left(\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_3\right). \tag{1.9}$$

Esta ecuación se obtuvo teniendo como intermediario al sistema S_2. Repitiendo los argumentos empleados para llegar a la expresión (1.9), pero usando como intermediario al sistema S_1 y después al sistema S_3, obtenemos que para que los tres sistemas se encuentren en equilibrio es necesario que

$$\phi_1\left(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1\right) = \phi_2\left(\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2\right) = \phi_3\left(\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_3\right) = t. \tag{1.10}$$

El hecho de haber solicitado que el sistema intermediario no reconociera diferencias entre los otros dos sistemas y que $\mathbf{b}_2$ tuviera el mismo valor independientemente del sistema con el que estuvo en contacto, indica que el sistema S_2 es el termómetro y la variable interna o respuesta $\mathbf{b}_2$, es la propiedad termométrica.[11] Por tanto la **ley cero** de la termodinámica, la transitividad del equilibrio térmico, ha implicado la ecuación (1.10) que dice:

Para cada sistema S_j existe una función $\phi_j\left(\mathbf{a}_j, \mathbf{b}_j\right)$ cuyo valor numérico t, es el mismo para todos aquellos sistemas que se encuentran en equilibrio térmico.

Al nuevo parámetro que caracteriza el estado de equilibrio térmico entre los sistemas le llamaremos **temperatura empírica**, denotándola por t. Entonces cada sistema deberá estar caracterizado por una colección de variables que satisfacen la relación:

$$\phi\left(\mathbf{a}, \mathbf{b}\right) = t. \tag{1.11}$$

a la que llamaremos **ecuación de estado térmica**.

[11] Cualquiera de los tres sistemas puede ser el termómetro, pero en esta secuencia lo fue el sistema dos. Lo que realmente importa es que, por diferentes que sean los sistemas en equilibrio térmico, tienen algo en común. ¿Qué es?

§4. Ecuación de estado térmica

La ley cero de la termodinámica ha implicado la existencia de una función que acopla entre sí a las variables: externa, a, interna, b y a la temperatura empírica, t, de un sistema dado. En este caso son tres variables que satisfacen la ecuación $\phi(\mathrm{a},\mathrm{b}) = t$ y a esta clase de sistemas de dos grados de libertad se les llama **sistemas simples**. Podemos tener muchos pares de variables y por ello, el espacio termodinámico será de mayor dimensión y dejará de ser un sistema simple, ese sistema tendrá más grados de libertad.

En la introducción mencionamos que un material puede exhibir una polarización eléctrica o magnética con una intensidad que, aunque depende del campo aplicado, no está del todo determinada. La ley cero nos dice que es posible determinar la respuesta a ese campo si conocemos la temperatura de la muestra. Esto es así porque la magnetización M y el campo magnético H en termodinámica satisfacen también una relación, del tipo (1.11):

$$t = f(\mathbf{H}, \mathbf{M}),$$

que en una forma más familiar es:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}(t, \mathbf{H}).$$

La termodinámica no puede predecir la forma funcional de esta función y para conocerla será necesaria información experimental. Podremos determinar esta función a través de modelos microscópicos como lo hace la mecánica estadística y las predicciones que se generen serán fuertemente dependientes de la riqueza física del modelo empleado. El aspecto más importante de la información experimental en el comportamiento magnético de los materiales es que, por debajo de una cierta temperatura llamada temperatura de Curie, el material exhibe magnetización M, aún en ausencia de campo externo H, este es un ferromagneto, un típico imán.

También a una temperatura por encima de la temperatura de Curie, la magnetización es cero si el campo es cero y es diferente de cero si el campo es diferente de cero. Este simple comportamiento se denomina estado paramagnético. Más adelante expondremos la fenomenología de esta clase de sólidos magnéticos, en donde se exhiba las transiciones entre las diferentes fases magnéticas.

Similarmente en el caso de un gas contenido en un recipiente de paredes indeformables y en posiciones fijas, la presión interna o sea la respuesta a ese volumen dependerá de la temperatura t, esto es:

$$p = p(t, V),$$

en donde, como en el ejemplo anterior, la forma funcional deberá determinarse de mediciones experimentales o de modelos microscópicos de los cuales la mecánica estadística genera las propiedades termodinámicas. Sin embargo la información experimental, en una región termodinámicamente amplia, puede ser compleja pues incluye fenómenos que no se han mencionado como es el hecho de que podemos licuar un gas, solidificar un líquido, etc. Esto es, la información experimental también deberá incluir las transiciones entre las fases sólida, líquida y gaseosa, de las sustancias.

Los dos ejemplos mencionados constituyen casos particulares de la ecuación (1.11) y los datos experimentales para sustancias reales que relacionan a las tres variables, $(\mathbf{H}, \mathbf{M}, t)$ ó (p, V, t), usualmente se proporcionan en forma gráfica o en tablas de datos. Esta información experimental es lo bastante rica físicamente como para que no sea fácil ajustar funciones en toda la región termodinámica de la sustancia en cuestión, sin embargo es posible establecer regiones de validez de expresiones algebráicas para las ecuaciones de estado térmicas. Justificarlas físicamente es el objetivo de la mecánica estadística.

Terminaremos esta sección recordando que en los cursos previos sobre estos tópicos se han introducido varias escalas[12] de temperatura y diversos termómetros, cada uno con su correspondiente propiedad termométrica y aquí no lo repetiremos, aunque posteriormente observaremos que es posible construir una escala de temperaturas independiente de las propiedades termométricas del termómetro usado. En lo que sigue usaremos la escala absoluta de temperaturas, en grados *kelvins*, y a esa temperatura la denotaremos por T. El por qué se le denomina escala absoluta sólo podrá responderse de manera formal hasta obtener las implicaciones de la segunda ley de la termodinámica.

§5. Cambios infinitesimales

Antes de continuar con la discusión de las ecuaciones de estado térmicas para los más importantes sistemas reales e ideales, que veremos en el *capítulo dos*, estableceremos algunas de las propiedades térmicas que el experimental puede medir. Veremos que con esta información experimental es posible determinar, al menos en una región, la ecuación de estado térmica de la sustancia en estudio. También estableceremos relaciones entre estas propiedades que también son implicaciones de la ley cero.

[12] En relación con las escalas de temperatura es bueno ver el arículo: *Fahrenheit and Celsius, A history*, de Edwin R. Jones, Jr., en The Physics Teacher, november, 1980, pp. 19-20.

Por sencillez, veamos en primer lugar un gas. Ya sabemos que el estado termodinámico se determina por dos de las tres variables de estado (p, V, T). Entonces, este gas es un sistema simple y por ahora únicamente podemos decir que existe la ecuación de estado térmica, a saber:

$$p = p(T, V),$$

misma que pone en correspondencia a los estados termodinámicos y que la podemos imaginar como una superficie en un espacio de tres dimensiones (p, V, T). Si modificamos el valor de dos de las variables, la tercera queda determinada por la ecuación de estado, aunque esa modificación sea infinitesimal. Por ejemplo, si el sistema de interés es un gas contenido en un cilindro con un pistón móvil podemos cambiar tanto su volumen como su temperatura en dV y dT, respectivamente, donde estos cambios han estado bajo control del experimental. Después de estos cambios infinitesimales, la presión ha cambiado en una cantidad dp, de tal manera que el estado al final de este proceso infinitesimal, se encuentra también sobre la superficie, ya que se satisface la ecuación de estado. Con esto hemos establecido un proceso en el que se ha llevado al sistema, controladamente, desde un estado inicial de equilibrio, hasta otro estado final de equilibrio separados infinitesimalmente.

El estado final no es arbitrario, debe estar sobre la superficie y por ello los cambios están acoplados, esto implica dos reglas: la *regla del inverso* y la *regla cíclica*. Considremos un sistema simple descrito por la ecuación de estado:

$$F(x, y, z) = 0 \qquad (1.12),$$

en donde cualquier par de variables pueden considerarse independientes. La superficie es continua y diferenciable. Resolviendo la ecuación (1.12) como $z = z(x, y)$, los cambios infinitesimales implican:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \qquad (1.13)$$

Notemos que los coeficientes que multiplican a los cambios dx y dy son las usuales derivadas parciales del cálculo, salvo que en ellas se ha señalado explícitamente con el subíndice la variable que se mantiene constante. Es necesario especificar cuál es la variable que se mantiene constante, porque más adelante tendremos muchas variables termodinámicas, aunque sólo dos de ellas sean independientes. Por ejemplo, las derivadas parciales $(\partial z/\partial x)_y$ y $(\partial z/\partial x)_w$, donde w es otra variable más, corresponden a dos procesos termodinámicamente diferentes.

Ahora obtendremos las reglas que mencionamos anteriormente y que se siguen de la existencia de la ecuación de estado (1.12). Como

cualquier par formado de las tres variables (x, y, z) puede escogerse como independiente, tenemos que cualquiera de las funciones:

$$x = x(y, z), y = y(z, x), z = z(x, y),$$

contiene la misma información fisica. De las dos primeras tenemos que:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \tag{1.14}$$

y

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx. \tag{1.15}$$

Eliminando la diferencial dy, entre las ecuaciones previas, y recolectando los coeficientes de dx y dz obtenemos

$$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z - 1\right] dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz = 0. \tag{1.16}$$

Ahora, ya que los cambios infinitesimales, dx y dz, en la ecuación (1.16) son los independientes, podemos escoger a voluntad los siguientes casos:

a) Si x varía, pero con z constante, la ecuación (1.16) implica necesariamente que:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{(\partial y/\partial x)_z}, \tag{1.17}$$

que es la *regla del inverso*.

b) Si ahora z varía, pero con x constante, la ecuación (1.16) implica que el paréntesis cuadrado que multiplica a dz es cero, y de la regla del inverso puede reescribirse para obtener, finalmente:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1, \tag{1.18}$$

que por tener una estructura cíclica en las variables (x, y, z) se le llama la *regla cíclica*. Obviamente esta ecuación es adimensional.

Estas ecuaciones relacionan a las tres únicas posibles derivadas entre las variables (x, y, z) y las emplearemos sistemáticamente a lo largo de este texto, ya que conectan diferentes propiedades termodinámicas. Ahora veamos cuáles son algunas de esas propiedades termodinámicas.

§6. Algunas propiedades termodinámicas

Si desconocemos la relación funcional $F(x, y, z) = 0$ entre las variables, o no se puede expresar en una forma analítica en toda la región termodinámica, como ocurre para los sistemas reales, es posible obtener información por regiones limitadas, estudiando los cambios infinitesimales en las variables en términos de las *susceptibilidades termodinámicas*.

Antes de continuar con los ejemplos que siguen: un gas, un líquido, un sólido y un sistema magnético, es necesario establecer lo que podemos entender por respuesta de un sistema. Para ello consideremos, a modo de ejemplo, la segunda ley de Newton: $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$*, pero escrita de una manera no convencional:*

$$\mathbf{a} = \left(\frac{1}{m}\right)\ \mathbf{F},$$

en donde $\mathbf{a}$ *es la aceleración, que la debemos ver como el efecto o respuesta del sistema a la acción externa* $\mathbf{F}$*. Pero la acción externa está multiplicada por* $(1/m)$*, que aquí se interpreta como la susceptibilidad del sistema mecánico. Una masa muy pequeña, implica una susceptibilidad muy grande.*

Por ejemplo, la manera en que un fluido responde a los cambios de presión isotérmicos, depende de qué tan susceptible es y eso lo medimos observando el cambio en el volumen (o la densidad). Una medida de esta propiedad se obtiene al determinar la *compresibilidad isotérmica*, κ_T, que definimos inicialmente por:

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V_2}\frac{(V_2 - V_1)}{(p_2 - p_1)},$$

en donde V_1 y V_2 son los volúmenes del sistema a las presiones p_1 y p_2, respectivamente, y siempre que el sistema haya realizado una transición isotermica entre esos estados. Note que para hacer que esta propiedad sea intrínseca a la sustancia misma y no a su cantidad, se ha incluido en la definición el cambio del volumen por volumen, $\Delta V/V$. El valor límite de la expresión anterior cuando los estados están infinitesimalmente cerca es

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{1.19}$$

Vemos que las dimensiones de κ_T son las del inverso de la presión. Note también que el signo negativo al frente de κ_T obligará a que ésta sea siempre positiva ya que, por ejemplo, para un incremento en la presión, $dp > 0$, siempre se producirá una disminución en el

volumen del gas, $dV < 0$. En general, la compresibilidad isotérmica será una función de las variables (T, p) y es de interés determinar su comportamiento en amplios intervalos de temperaturas y presiones. En el *capítulo siete*, al analizar la estabilidad de los sistemas termodinámicos, veremos que κ_T invariablemente deberá ser positiva, muy pequeña o muy grande, es decir, poco susceptible o muy susceptible a los cambios de presión, pero siempre positiva. Veremos que existen estados termodinámicos con muy altas susceptibilidades, que nos indica que esos estados están próximos a regiones termodinámicamente inestables. Esto pronto lo veremos al estudiar la ecuación de estado de van der Waals.

También podemos determinar la manera en la que el gas responde a los cambios de temperatura a presión constante, a través de otra susceptibilidad. Sea el coeficiente de expansión térmico isobárico —presión constante— que definiremos inicialmente por:

$$\beta \equiv \frac{1}{V_2}\frac{(V_2 - V_1)}{(T_2 - T_1)},$$

en donde V_1 y V_2 son los volúmenes del sistema a las temperaturas T_1 y T_2, respectivamente, y siempre que el sistema haya realizado una transición isobárica entre esos estados. El valor límite de la expresión anterior cuando los estados están infinitesimalmente cerca es:

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{1.20}$$

en donde vemos que las dimensiones de β son las del inverso de la temperatura y al igual que el coeficiente de compresibilidad isotérmica, κ_T, también el coeficiente de expansión térmico a presión constante, β, es función de (T, p). Pero β puede ser positiva o negativa, pues las condiciones de estabilidad termodinámicas que veremos en el *capítulo siete* no le imponen ninguna limitación. Por ejemplo en el caso del agua, la sustancia más abundante en la superficie de nuestro planeta, sus propiedades son muy particulares y una de ellas es que su fase líquida muestra un máximo en su densidad a 4^oC y en el intervalo entre el 0^oC y los 4^oC el coeficiente de expansión β es negativo, siendo $\beta = 0$ justamente a los 4^oC.

En el caso de sistemas simples, de dos grados de libertad, se ha visto que es válida la regla cíclica dada por (1.18), la cual para el sistema descrito por las variables (p, V, T) adopta la forma:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$$

y en donde se puede ver claramente las derivadas parciales que se

asocian con κ_T y β, la tercera derivada resulta ser:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa_T}, \tag{1.21}$$

por supuesto que, para obtener el resultado anterior empleamos también la regla del inverso.

Consideremos que el experimental tiene los dispositivos con los que puede controlar la presión y la temperatura y las modifica controladamente para ver cómo responde el sistema, al observar el cambio en el volumen o en la densidad. Esto es, si la ley cero nos dice que existe $V = V(T, p)$, entonces la respuesta del sistema a los cambios en la temperatura y la presión es:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp,$$

que también se puede escribir en términos de las susceptibilidades como:

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa_T dp. \tag{1.22}$$

En el caso de que el estado termodinámico del sistema exhiba una alta susceptibilidad, la respuesta dV será divergente y el volumen del sistema crecerá explosivamente. La integración definida de (1.22), es:

$$V = V_0 \, e^{\int_{T_0}^{T} \beta(T,p)dT - \int_{p_0}^{p} \kappa_T(T,p)dp},$$

de donde podemos obtener a $V = V(T, p)$. Es claro que la información termodinámica es totalmente equivalente si ahora las variables independientes son (T, V) y la presión dependerá de ellas: $p = p(T, V)$. Entonces los cambios infinitesimales son:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV,$$

que reescrita en términos de las dos susceptibilidades, β y κ_T, es:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\beta}{p\kappa_T} dT - \frac{1}{pV\kappa_T} dV. \tag{1.23}$$

Si conocemos experimentalmente los coeficientes en (1.23), como función de (T, V), esta última ecuación podrá integrarse para conocer $p = p(T, V)$.

También podemos observar las propiedades de un sólido y vemos que tanto la compresibilidad isotérmica, κ_T, como la expansión térmica isobárica, β, son pequeñas. Es posible expresar al volumen del sólido como un desarrollo de Taylor alrededor de un estado (T_0, p_0) en el que el sólido tiene un volumen V_0. Esto es:

$$V = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \Delta p$$

y modificarla como:

$$V = V_0 \left(1 + \beta \Delta T - \kappa_T \Delta p\right). \tag{1.24}$$

Consideraremos ahora otro sólido, pero que es totalmente insensible a los cambios en la presión y en el volumen, el sistema en cuestión es un sistema magnético cuya magnetización, M, depende como es de esperar tanto del campo magnético aplicado, H, como de la temperatura T, esto es $M = M(T, H)$. Introduciremos también propiedades análogas a la compresibilidad isotérmica κ_T, y que ahora es la magnetización isotérmica:

$$\kappa_T = \frac{1}{M}\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T. \tag{1.25}$$

Y el análogo al coeficiente de expansión isobárico, β, y que ahora es una medida de cómo cambia la magnetización con la temperatura a campo fijo:

$$\beta = -\frac{1}{M}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H. \tag{1.26}$$

Vemos que la magnetización isotérmica, κ_T, es proporcional a la susceptibilidad magnética $\chi_T = (\partial M/\partial H)_T$, ya conocida en los cursos de electromagnetismo y que esencialmente nos dice cuál es la respuesta ante un cambio en el campo aplicado a una temperatura dada. Es claro que un campo polariza el material, y entre más intenso sea mayor será la polarización. De manera que $\chi_T > 0$ para materiales estables y por eso en la definición de κ_T no aparece el signo menos en la definición; consecuentemente también tendremos estabilidad siempre que $\kappa_T > 0$. También recordemos aquí que todos los materiales exhiben el comportamiento diamagnético que es independiente de la temperatura y con una $\chi_T < 0$. Esto significa que en los materiales se *induce* una respuesta opuesta a las variaciones en el tiempo del campo magnético externo. En el caso de los superconductores de baja temperatura sabemos que ocurre el diamagnetismo perfecto; este tema será estudiado, como parte de las transiciones de fase, en el *capítulo ocho*.

Por otro lado la β para el caso magnético incluye un signo menos, ya que a campo constante un aumento en la temperatura producirá una disminución en la magnetización. Entonces, al producir cambios en el campo magnético y la temperatura tendremos que la magnetización, la respuesta magnética, se modifica en una cantidad:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T dH,$$

o sea

$$\frac{dM}{M} = -\beta dT + \kappa_T dH, \tag{1.27}$$

cuya integral nos permitirá conocer a la ecuación de estado

$$M = M(T, H),$$

si conocemos a $\beta = \beta(T, H)$ y $\kappa_T = \kappa_T(T, H)$.

Problemas

1.1. Sea un gas en un recipiente cilíndrico de un metro de altura, cuya tapa superior es un pistón, fijo inicialmente. El gas está en equilibrio a temperatura y presión ambiente y bajo estas condiciones sabemos que la velocidad de propagación del sonido es $c = 340\ m/seg$. Supongamos que liberamos al pistón para que pueda moverse libremente hacia abajo. Ahora le damos un martillazo al pistón, generando así una situación de desequilibrio en el gas. También inmediatamente después del martillazo aislamos térmicamente al sistema.
a) Calcule el tiempo que tarda en saber la parte inferior del gas que ha sido golpeado.
b) Discuta cualitativamente qué ocurrió con la energía proporcionada por el martillazo.
c) ¿ Se restaura el equilibrio o queda oscilando?
d) ¿Entonces, qué puede decir acerca de ese nuevo equilibrio?

1.2. Sean cuatro sistemas macroscópicos S_1, S_2, S_3 y S_4. Si S_1 es un emisor de neutrones, S_2 absorbe neutrones, S_3 los refleja y S_4 es transparente a neutrones. Discuta en cada caso.
a) ¿Es aplicable la ley cero a estos sistemas?
b) ¿Por qué sí?
c) ¿Por qué no? y hasta cuándo.

1.3. Los sistemas S_1, S_2 y S_3 son gases descritos con ayuda de las variables (p, V), (p', V') y (p'', V'') respectivamente. Cuando los sistemas S_1 yS_3 están en equilibrio térmico se observa que satisfacen la relación:

$$pV - nb - p''V'' = 0.$$

Cuando los sistemas S_2 yS_3 están en equilibrio térmico satisfacen:

$$p'V' - p''V'' + nb'p'' \left(\frac{V''}{V'}\right) = 0,$$

en donde los simbolos n, b y b', son constantes.
a) De las anteriores condiciones de equilibrio determine las tres funciones de estado ϕ_1, ϕ_2 y ϕ_3.
b) ¿ Cuál es la relación que expresa el equilibrio térmico entre S_1 y S_2?

1.4. Los sistemas S_1 y S_2 son sales paramagnéticas descritas con las variables (H, M) y (H', M') y el tercer sistema S_3 es un gas descrito por las variables (p, V). Cuando S_1 y S_3 están en equilibrio se observa que se satisface la relación:

$$nRCH - MpV = 0,$$

y cuando los sistemas S_2 y S_3 están en equilibrio térmico la relación es:

$$nRT_0M' + nRC'H' - M'pV = 0,$$

en donde n, R, C, C', y T_0 son constantes.
a) De las anteriores condiciones de equilibrio, determine las tres funciones de estado ϕ_1, ϕ_2 y ϕ_3.
b) ¿ Cuál es la relación que expresa el equilibrio térmico entre S_1 y S_2?

1.5. Muestre que, si las diferenciales dV y dp, dadas por:

$$dV = V\beta dT - V\kappa_T dp,$$

$$dp = \frac{\beta}{\kappa_T}dT - \frac{1}{V\kappa_T}dV,$$

son exactas,[13] entonces los coeficientes satisfacen las siguientes relaciones:

$$\left(\frac{\partial V\beta}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V\kappa_T}{\partial T}\right)_p,$$

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial V}\right)_T = \beta\left(\frac{\partial ln\kappa_T}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial ln\kappa_T}{\partial T}\right)_V.$$

1.6. Muestre que, si la ecuación de estado térmica $p = p(T, V)$ es:

$$p = \frac{nRT}{V},$$

en donde n y R son constantes, las susceptibilidades son:

$$\beta = \frac{1}{T},\ \kappa_T = \frac{1}{p}.$$

Grafíquelas. Verifique las igualdades obtenidas en el problema **1.5**.

1.7. Muestre que, si la ecuación de estado térmica $p = p(T, V)$ es:

$$p = \frac{nRT}{(V - nb)},$$

[13] En §28 se muestra que en una diferencial exacta los coeficientes no son arbitrarios y que deben satisfacer que sus derivadas cruzadas son iguales entre sí.

en donde n, R y b son constantes, entonces las susceptibilidades son:

$$\beta = \frac{1}{T}\frac{(V-nb)}{V},\ \kappa_T = \frac{1}{p}\frac{(V-nb)}{V}.$$

Discuta el comportamiento de estas propiedades. Verifique las igualdades obtenidas en el problema **1.5**.

1.8. Obtenga la ecuación de estado térmica para la sustancia hipotética de coeficiente de expansión térmico isobárico y compresibilidad isotérmica dados por:

$$\beta = \frac{1}{T}\frac{(v-a)}{v},\ \kappa_T = \frac{1}{p}\frac{3}{4}\frac{(v-a)}{v},$$

en donde a es una constante. Verifique las igualdades obtenidas en el problema **1.5**

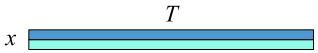
1.9. El coeficiente de expansión térmico a tensión constante de una banda metálica es:

$$\beta = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau,$$

en donde $l = l(T,\tau)$ es la ecuación de estado de la banda. Si a la temperatura T la longitud es l_0, muestre que si β es constante, la nueva longitud a la temperatura $T+\Delta T$ es:

$$l = l_0 e^{\beta\Delta T} \sim l_0\left(1+\beta\Delta T\right).$$

1.10. Ahora consideremos dos bandas de diferentes metales tales que a la temperatura T_0 tienen la misma longitud l_0.



Dos bandas de metales diferentes y de misma longitud l_0, y a una temperatura T_0 de referencia, se unen. Juntas tienen un espesor x.

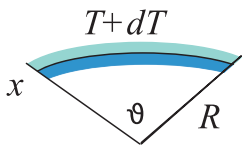
Si la temperatura cambia en ΔT las nuevas longitudes son:

$$l_1 = l_0\left(1+\beta_1\Delta T\right),$$
$$l_2 = l_0\left(1+\beta_2\Delta T\right).$$

Si ambas bandas han sido fundidas en la superficie de contacto, de manera que a la temperatura T_0 tengan la misma longitud, entonces cuando la temperatura cambia en $T_0+\Delta T$, ocurrirá que la banda

bimetálica empezará a doblarse, porque con $\beta_2 > \beta_1$, la longitud de la banda 2 será $l_2 > l_1$. Este efecto de doblarse ligeramente es también uno de los efectos que resultan en el forjado de la espada del Samurai, debido a la distribución no uniforme del metal.[14]

Esta banda bimetálica tiene un espesor x, que supondremos constante aún al cambiar la temperatura.



La banda bimetálica inicialmente recta se curva al aumentar su temperatura.

Justifique las siguientes expresiones:
i) De la geometría vemos que la longitud media de las bandas 1 y 2 son:

$$l_1 = \left(R - \frac{x}{4}\right)\vartheta,$$

$$l_2 = \left(R + \frac{x}{4}\right)\vartheta.$$

ii) Que el perímetro medio de la banda es:

$$R\vartheta = \frac{l_1 + l_2}{2}.$$

iii) Y que la diferencia de longitudes entre ambas bandas es:

$$l_2 - l_1 = \frac{x}{2}\vartheta.$$

iv) ¿Cuál es el radio de curvatura R de la banda al cambiar la temperatura de T a $T + dT$? Los metales al calentarse en ΔT se doblan y los extremos hacen un ángulo $\vartheta(\Delta T)$ con un radio de curvatura R, dados por:

$$R(\Delta T) = \frac{x}{4}\left\{\frac{2 + (\beta_1 + \beta_2)\,\Delta T}{(\beta_2 - \beta_1)\,\Delta T}\right\},$$

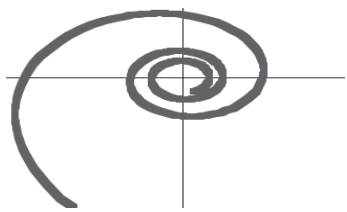
$$\vartheta(\Delta T) = \frac{2l_0}{x}\,(\beta_2 - \beta_1)\,\Delta T.$$

El sistema de dos metales descrito anteriormente es un típico termó-

[14] La formación de capas por parte del herrero corresponde a una etapa previa al forjado.

Esta es la gráfica de R como función de ΔT.

metro comercial, pero usualmente los encontramos en forma de espiral. Si el sistema de dos bandas inicialmente se ha enredado y se calibra en este estado de referencia, entonces las mismas expresiones que ha obtenido las puede emplear para graficar la correspondiente espiral, como se ilustra en la figura:



Esta es la espiral típica en un termómetro.

v) Para ello, considere una función específica de espiral determinada por las variables (R, ϑ) y grafique paramétricamente con la temperatura ΔT.

1.11. La rueda de una locomotora tiene un radio de $r_0 = 1\ metro$, a $t_0 = 0^0C$. Si el coeficiente de expansión térmico del metal de la rueda es de $\beta = 0.000012\ /^0C$. Obtenga la diferencia en el número de revoluciones en el verano a $t_1 = 25^0C$ y el invierno a $t_2 = -25^0C$ en un recorrido de 100 Km. (Resp. 9.5 rev.).

1.12. Suponga que la superficie terrestre es completamente esférica. El diámetro terrestre es aproximadamente de $12,740\ Km$.

a) Galileo supo que una columna de agua de 10.33 *mts* de longitud caía por su "propio peso". Infórmese sobre el barómetro de Torricelli y determine el peso de la columna de agua de Galileo y el peso de los 760 *mm* de mercurio de Torricelli. Recuerde que la densidad del mercurio es de $13.5\ gr/cm^3$

b) Sabemos que el aire presiona sobre cada centímetro cuadrado de superficie terrestre con una fuerza equivalente a la que ejerce el peso de casi un kilogramo, esto quiere decir que la masa de la columna de aire que se apoya en $1\ cm^2$ corresponde a la de casi un kilogramo. Calcule la masa de la atmósfera terrestre. Si la masa de la tierra es de 6×10^{21} toneladas, ¿qué fracción de ésta es la masa atmosférica?

1.13. Una hoja de papel, cuya masa es de un gramo, es dividida en dos y una de las mitades es a su vez, dividida en dos, etc. ¿cuántas divisiones son necesarias para que la última división tenga la masa equivalente a la de un átomo de hidrógeno?

Note que $2^{10} = 1024 \sim 10^3$

1.14. ¿Cuántas moléculas de agua hay en un litro? ¿cuántos litros de agua hay en el Océano Atlántico? *(sin contar los mares adyacentes* $323,600,000\ km^3$*).* Un problema que discutía Kelvin para ilustrar la magnitud del número de Avogadro, o el tamaño de las moléculas, era el siguiente: si marcamos todas las moléculas de agua de un litro, las echamos al océano atlántico y mezclamos todo ¿cuántas moléculas de agua marcadas sacaremos al tomar nuevamente un litro de agua del océano?

1.15. ¿En qué consiste el forjado de la espada del Samurai?

1.16. Si el coeficiente de expansión térmica isobárico β para el mercurio vale:

$$\beta = 0.00018\ \frac{1}{K}.$$

Si el coeficiente de compresibilidad isotérmica del mercurio vale:

$$\kappa_T = 0.0000039 \frac{1}{atm}.$$

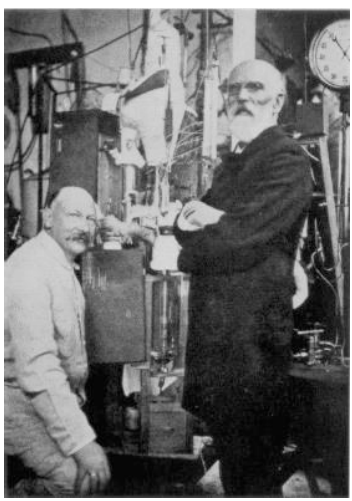
¿Cuál debe ser el incremento en la presión externa para confinar al mercurio en un recipiente de volumen constante, al ser calentado de cero grados centígrados a 10 grados centígrados?

La conducta perfecta está libre de preocupación.
Chuang Tse.

Capítulo dos
Ecuaciones de estado

"...nos movemos dentro de dos infinitos concretos:
el infinito de los recursos naturales
y el infinito del progreso en dirección al futuro.
...los dos infinitos son ilusorios..."

"La dignidad de la tierra".
Leonardo Boff.



Kamerlingh Onnes y D. van der Waals.

La ley cero de la termodinámica ha implicado la introdución de un nuevo parámetro: la temperatura empírica, t, que nos dice cuándo dos o más sistemas están en equilibrio térmico. Nos dice además que existe una relación o interdependencia entre las variables externas, las internas y la temperatura empírica, a través de lo que llamamos la ecuación de estado térmica. La existencia de la ecuación de estado

térmica implica que la respuesta del sistema ante la acción externa depende de la temperatura. El objetivo de este capítulo es construir y estudiar varias ecuaciones de estado térmicas, cuyas estructuras algebráicas la sugiere el comportamiento experimental; por ello obviamente es necesario estudiar la fenomenología de las sustancias reales y establecer la región de validez de las ecuaciones de estado algebráicas.

§7. El gas ideal

Ahora discutiremos el comportamiento termodinámico del *gas ideal*, que es sistemáticamente empleado en todo texto de termodinámica, pues presenta varias ventajas no sólo debido a la estructura algebráicamente simple de la ecuación de estado, sino porque todas las sustancias, bajo condiciones específicas, exhiben ese mismo *comportamiento universal*. Tenemos que señalar que una *sustancia ideal* será aquella que cumpla con una y específica ecuación de estado, y el primer caso lo iniciaremos con un gas ideal. Veremos que los sistemas reales satisfacen la ecuación de estado de gas ideal siempre que su densidad sea baja, tan baja, tan enrarecidos, o diluidos a tal punto que el volumen por partícula sea tan grande, que las partículas no tengan oportunidad de interaccionar. O también diremos que el espacio interpartícula es tan grande, que la probabilidad de que ocurra un encuentro entre dos es muy pequeña. Esencialmente todo se reduce a decir que las moléculas no interaccionan entre sí; esto último establece claramente un modelo microscópico y es la mecánica estadística la que debe tomarlo y proceder con sus técnicas para predecir el comportamiento termodinámico. Sin embargo en el terreno de la termodinámica tenemos que hacer observaciones fenomenológicas y determinar la región en donde ocurre un comportamiento universal. Esperamos que ocurra un comportamiento universal, cuando el sistema es diluido en extremo, y una sustancia con estas característica sólo podrá estar en su fase gaseosa y de ninguna manera esperamos que un sólido o un líquido puedan ser descritos por la ecuación de gas ideal. Pero sí hay propiedades de un sólido que pueden ser descritas por un cierto comportamiento ideal; por ejemplo, si el sólido tiene impurezas magnéticas diluidas en él, a tal grado que las impurezas no tengan la posibilidad de interaccionar magnéticamente entre sí, podrá ser descrito por una ecuación de estado ideal pero en relación a su comportamiento magnético. O sea que, es posible tener diferentes sustancias ideales, pero siempre en relación con alguna propiedad que corresponda a un sistema diluido en algún sentido. En este momento, la guía es la búsqueda del comportamiento universal de un sistema diluido, pero

más adelante veremos que hay otros comportamientos universales que ocurren en el otro extremo; no para sistemas diluidos, sino para sistemas densos en donde la interacción es importante.[15]

Estudiando las susceptibilidades, o sea la forma en la que el sistema responde a las acciones externas, podemos encontrar estos comportamientos comunes. Hemos dicho que las unidades de la compresibilidad isotérmica κ_T y del coeficiente de expansión térmico, isobárico, β, son las del inverso de la presión y el inverso de la temperatura, respectivamente. Hagamos la siguiente proposición y supongamos que existe un gas para el cual vale la última igualdad en las siguientes dos expresiones:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p}, \tag{2.1}$$

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}, \tag{2.2}$$

de estas ecuaciones observamos que:

a) la estructura dada por la última igualdad es independiente del gas en estudio, es decir, no aparece ningún parámetro que caracterice al gas.

b) La proposición implica un comportamiento hiperbólico; con ello estamos describiendo un sistema muy sensible a bajas presiones y bajas temperaturas, y por ello responde fuertemente a cualquier cambio en T y p. Pero para altas presiones y altas temperaturas, esa sensibilidad se ha perdido y el sistema responde débilmente a cualquier cambio en T y p.

Como no existe ningún parámetro que caracterice al gas, no es posible decir qué significan presiones y temperaturas, altas o bajas. Ambos comportamientos extremos se observan en la *Fig.(2.1)* y también se observa que no existe ningún estado que nos sirva como estado de referencia por ser diferente en algun aspecto. Finalmente será necesario recurrir al experimento para determinar las condiciones bajo las cuales las sustancias reales satisfacen a) y b) y veremos que sólo aquellas mediciones experimentales realizadas sobre sistemas diluidos, son las que implican a) y b).

Si ahora sustituimos la estructura de β y de κ_T, dadas por las ecuaciones (2.1) y (2.2), y cuyo comportamiento se muestra en la

[15]Por ejemplo, hay un estado termodinámico particular en el que debe ser relevante la interacción entre las partículas, sin embargo, son irrelevantes los detalles de la interacción, entonces, obtendremos también un comportamiento universal pero más rico físicamente; eso es lo que ocurre en el punto crítico que conoceremos más adelante.

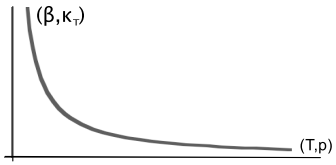


Fig.(2.1) Estas son las gráficas de las ecuaciones (2.1) y (2.2), encimadas.

Fig.(2.1), en el cambio infinitesimal en la presión dada por la ecuación (1.23), obtenemos:

$$\frac{dp}{p} = \frac{dT}{T} - \frac{dV}{V},$$

cuya integral es logarítmica:

$$lnp = lnT - lnV + lnC,$$

y donde C es una constante de integración. Es claro que de las propiedades de la función logarítmica, tenemos que:

$$lnp = ln\frac{CT}{V},$$

o sea:

$$pV = CT. \tag{2.3}$$

La relación entre las variables (p, V, T) dada por (2.3), incluye a la ley de Charles o de Gay-Lussac, y la relación $pV = constante$, válida cuando la temperatura permanece constante, que es la ley de Boyle y Mariotte y que fue obtenida experimentalmente, para sustancias reales a bajas presiones, por Robert Boyle en 1660. Por otro lado, Guillaume Amontons (1663-1705),[16] *contemporáneo de Boyle y de Mariotte había demostrado, independientemente de ellos, que la presión del aire aumenta en la misma proporción en que se reduce el volumen si la temperatura permanece constante. Pero también, anticipándose cien años al trabajo de Charles y de Gay-Lussac, Amontons observó la variación de la presión de un volumen fijo de aire cuando se varía la temperatura. Guillaume Amontons, aunque sordo y tal vez por ello, era un experto en la construcción de muy diversos aparatos de medida,*[17] *termómetros, barómetros, medidores de humedad, telegrafía óptica, etc.*

[16] Mendelssohn, K. 1966 *The Quest for Absolute Zero*. McGraw Hill. Y la traducción al español: Mendelssohn, K., *La búsqueda del cero absoluto*, Biblioteca para el Hombre Actual, MacGraw-Hill. Ver también E.G.D. Cohen, *Toward Absolute Zero*, American Scientist, **65**, 1977.

[17] También introdujo en Francia las torres de observación que encadenadas visualmente con telescopios y la luz del fuego, podían avisar de la entrada de ejercitos, y su avance. Hizo una demostración directamente en presencia del rey. Y un crater de la Luna lleva su nombre.

Amontons inició sus mediciones de temperatura a partir del punto de ebullición del agua, a presión ambiente y observó que descensos iguales de temperatura se correspondían con descensos iguales en la presión y extrapoló deduciendo que si enfriaba el aire cada vez más, la presión llegaría a cero a una temperatura que estimó en -240^oC. Como la presión no puede ser negativa supuso —esto fue en 1702— que debe existir una temperatura mínima por debajo de la cual ni el aire ni ninguna otra sustancia podría enfriarse más. Como se dijo anteriormente, cien años más tarde Charles y Gay-Lussac demostraron que la caida de la presión era de $1/273$, por cada grado, localizando así el cero absoluto a la temperatura de -273^oC. Esto es, que la presión del aire contenido en el recipiente de volumen fijo varía con la temperatura de acuerdo a:

$$p = p_0 \left(1 + \alpha t\right),$$

en donde $\alpha = 1/273.16^oC$ y p_0 es la presión a $t = 0^oC$. Esta información experimental la emplearemos posteriormente al establecer, con ayuda de la segunda ley de la termodinámica, la escala absoluta de temperatura.

Ahora regresaremos para determinar el valor de la constante C en la ecuación (2.3); para ello debemos notar que tanto la presión, p, como la temperatura, T, son variables intensivas, en tanto que el volumen es una variable extensiva. Esto significa que el volumen del sistema será diferente si el sistema contiene más o menos masa aún para los mismos valores de T y p. Para que la ecuación (2.3) sea consistente, es necesario que la constante de integración C dependa de la masa. Definamos ahora otras variables intensivas como el volumen por unidad de masa:

$$v_m = \frac{V}{M} = \frac{1}{\rho},$$

que es también el recíproco de la densidad de masa ρ. También podemos definir el volumen molar como:

$$v_n = \frac{V}{n},$$

en donde el número de moles de la sustancia de interés es:

$$n = \frac{M}{\mu},$$

y donde μ es el peso, o mejor dicho, su masa molecular. De manera tal que ambos volúmenes específicos están relacionados por:

$$v_n = \mu v_m.$$

Cuando no haya confusión omitiremos el subíndice. Entonces la ecuación (2.3) en términos del volumen molar es:

$$\frac{pv}{T} = c, \tag{2.4}$$

en donde $c = C/n$. Ahora la ecuación (2.4) está en términos de cantidades intensivas y resulta necesario determinar el valor de la constante c. Supongamos que realizamos una colección de mediciones, en un amplio intervalo de las variables (p, v, T), para sustancias reales diferentes, con diferentes masas moleculares μ. Ya que esta ecuación depende del volumen molar, tenemos la posibilidad de comparar entre diferentes sustancias. Con los datos experimentales de los valores (p, v, T) podemos calcular la razón pv/T y graficarlos como una función de la presión, como se indica en la *Fig.(2.2)*.

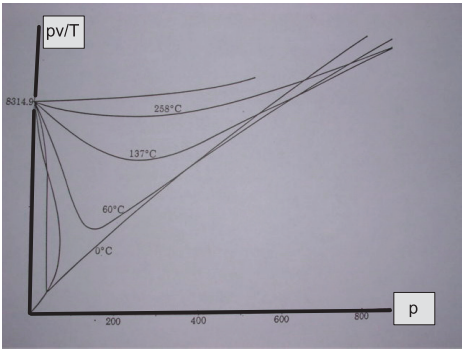


Fig.(2.2) Gráfica de pv/T como función de p para diferentes sustancias y diferentes temperaturas.

Experimentalmente se encuentra que para una sustancia pura, la gráfica de (pv/T) *vs* p, consta de varias curvas diferentes asociadas a temperaturas diferentes. *Uno de los aspectos más importantes que observa, es que todas las curvas experimentales convergen al mismo punto sobre el eje de las ordenadas, cuando la presión tiende a cero,* $p \to 0$. *Así la cantidad:*

$$\left(\frac{pv}{T}\right)_{p\to 0},$$

es una constante independiente de la temperatura. Pero eso no es todo, el otro aspecto importante resulta cuando, al hacer la misma clase de mediciones para diferentes sustancias, también se observa esta convergencia al mismo punto si $p \to 0$, *para diferentes sustancias. Entonces, porque diferentes sustancias convergen a este estado, es que el comportamiento es* **universal**.

En resumen: de estas observaciones experimentales vemos que la razón pv/T es igual a una constante sólo en el límite de muy bajas presiones y que esta constante es común a todos los gases. Es por ello que a ese valor le llamamos **constante universal de los gases**

y como es usual, le denotaremos por R. En el Sistema Internacional de Unidades, si la presión se expresa en $newtons/metro^2$ y el volumen molar lo expresamos en $metro^3/kgmol$, R tiene el valor:[18]

$$R = 8.3143 \times 10^3 \frac{joules}{kgmol\ kelvin},$$

de esta manera tenemos que todos los gases reales a bajas presiones satisfacen la relación:

$$\lim_{p\to 0} \frac{pv}{T} = R. \tag{2.5a}$$

Ahora postularemos la existencia de un gas que llamaremos **gas ideal** como aquél que satisface la ecuación de estado:

$$\frac{pv}{T} = R. \tag{2.6a}$$

Note que de no ser porque carece del proceso de límite sería idéntica a (2.5). Con esto hemos identificado el valor de la constante de integración: $c = R$. En las ecuaciones anteriores puede hacerse explícito el número de moles, a saber:

$$\lim_{p\to 0} \frac{pV}{T} = nR \tag{2.5b}$$

para el gas real, y

$$\frac{pV}{T} = nR, \tag{2.6b}$$

para el gas ideal. Estas ecuaciones también pueden escribirse en términos de otras constantes. Recordemos que el número de moles también es igual al número total de partículas, N, dividido por el número de moléculas en un mol, que es el número de Avogadro:

$$N_a = 6.022 \times 10^{23} \left(\frac{part}{mol}\right),$$

esto es $n = N/N_a$. Reescribiremos la ecuación de estado del gas ideal como:

$$pV = N\left(\frac{R}{N_a}\right)T,$$

en donde al cociente R/N_a, que es la constante universal de los gases por molécula, se le conoce como la **constante de Boltzmann** y se le representa por k. Ya que R y N_a son constantes universales también lo será k cuyo valor es:

$$k = 1.381 \times 10^{-23} \left(\frac{joule}{kelvin}\right)\left(\frac{1}{molécula}\right).$$

[18] O también $R = 82.06\ cm^3\ atm/mol\ kelvin$.

En términos de la constante de Boltzmann la ecuación de estado térmica del gas ideal es:

$$pV = NkT, \tag{2.7}$$

y también la expresión asintótica para el comportamiento de las sustancias reales en términos de la constante de Boltzmann es:

$$\lim_{p\to 0} \frac{pV}{NT} = k. \tag{2.8}$$

Note que en el proceso de límite, $p \to 0$, tomado sobre cada una de las isotermas reales, tiene que ocurrir necesariamente que la razón (V/N), que es el volumen por partícula, aumente para que el producto $p\,(V/N)$, tienda a una constante. Dicho de otra forma, los gases reales satisfacen (2.7) asintóticamente a bajas presiones y bajas densidades y como eso ocurre cuando la distancia interpartícula es muy grande, también diremos que eso ocurre cuando las interacciones son despreciables. Esto último, como ya se mencionó es un modelo que deberá usar la mecánica estadística; y esto que estamos viendo es la termodinámica en donde se requiere de reconocer la naturaleza diluida del gas ideal. Somos conscientes de que con sólo mencionar: N partículas en una caja, ya estamos introduciendo un modelo microscópico, también seamos conscientes de que, en termodinámica, no requerimos de las herramientas de la Mecánica Estadística, pues los enfoques del mismo sistema son diferentes. La

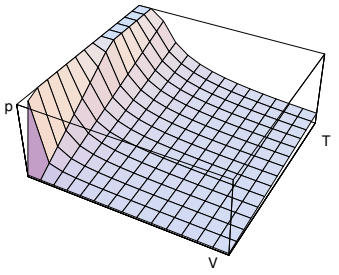


Fig.(2.3) Superficie $p = p(T, V, N)$ de un gas ideal.

ecuación de estado térmica de un gas de masa fija, es una relación entre las tres variables (p, V, T) que define una superficie en el espacio termodinámico que se genera al colocar a cada una de las variables sobre ejes mutuamente perpendiculares.[19] Notemos que todo

[19]Realmente la ortogonalidad nunca la usaremos, además como cada variable

estado de equilibrio del gas está representado por un punto en la superficie y también todo punto en la superficie representa un estado que, para el gas ideal será también de equilibrio. Pero esto no ocurre con otras ecuaciones de estado que son más ricas térmicamente ya que en sus superficies habrá regiones asociadas a estados no accesibles termodinámicamente;[20] también habrá estados metaestables con altas susceptibilidades y, finalmente tendremos las regiones asociadas a estados de equilibrio absoluto. Para el gas ideal, cuya ecuación de estado está dada por (2.7), todos los estados son de equilibrio y una porción de la superficie termodinámica se ve en la *Fig.(2.3)*. Es posible visualizar algunos de los procesos que se incluyen en las definiciones de κ_T y β por medio de las curvas en la superficie de la *Fig.(2.3)*. Por ejemplo, la intersección de la superficie con diversos planos perpendiculares al eje asociado a la temperatura, genera hipérbolas que representan procesos isotérmicos. Véase la *Fig.(2.4)*.

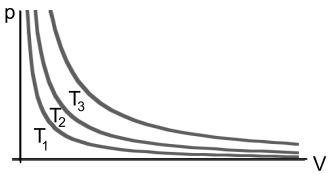


Fig.(2.4) Diversos cortes a temperaturas T diferentes, proyectados, generan hipérbolas en el espacio (p, V) para el gas ideal.

Igualmente los cortes con planos asociados a valores de presión constante generan los procesos isobáricos y los planos asociados a valores del volumen constante, generan los procesos isocóricos que se muestran en la *Fig.(2.5)*.

Tanto desde el punto de vista algebraico como físico, el gas ideal es muy simple: depende de la constante universal de los gases R, y la dependencia en las variables es tal que genera una superficie que no exhibe ninguna región que pueda indicar comportamientos extraños. Hacer la superficie más pequeña o más grande, diez veces o mil veces, no importa, la reprodución es idéntica y esa es la razón

tiene unidades diferentes, ese espacio es especial y tendremos problemas con la métrica ya que no es aplicable el teorema de Pitágoras. Estas dificultades no son importantes ahora.

[20] Más adelante, cuando se disponga ya de los potenciales termodinámicos, tendremos la posibilidad de aceptar claramente la existencia de los estados de equilibrio estable, metaestable y los inestables.

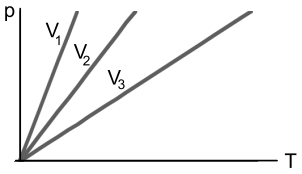


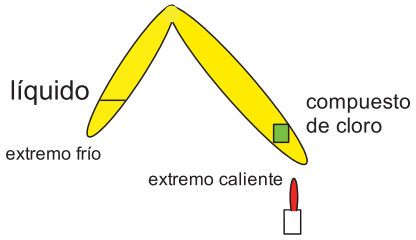
Fig.(2.5) Diversos cortes a volumen V diferentes, proyectados, generan rectas en el espacio (p, T) para el gas ideal.

por la que los ejes en las figuras anteriores, carecen de divisiones. Si alguna ecuación de estado mostrara algún pozo, montaña o **faro**, al escalar las variables se moverá la localización del faro. Y como vemos que hay sustancias que, a presión y temperatura ambiente, se encuentran en una fase sólida, otras en una fase líquida, otras son gaseosas, otras son magnéticas, otras no, etc., entonces, ya que todas las sustancias en la naturaleza muestran transiciones entre fases en regiones termodinámicas que son propias y características de cada sustancia, es de esperar que sí existan regiones, estados termodinámicos, o **faros**, de particular interés. Y es también importante señalar que en esta nueva manera de comportarse, también hay comportamientos que son comunes y esto implica otra clase de universalidad.

Las propiedades que ahora nos interesa estudiar son las relacionadas con los diferentes estados de agregación de la materia. El caso más evidente y común es el del agua, cuyas fases: sólida (hielo-I), líquida y gasesosa se encuentran fácilmente accesibles. ¿Todas las sustancias exhiben solamente tres estados de agregación? ¿Cuántas fases puede haber y cuántas pueden coexistir juntas en equilibrio? ¿Todas se comportan esencialmente de la misma manera? ¿Cómo ocurren las transiciones entre fases?

Michael Faraday en 1823 licuó el cloro mientras trataba de obtener nuevos compuestos. Colocó un compuesto de cloro en un tubo de vidrio, en forma de L, cerrado por ambos extremos. El extremo del tubo que contenía el compuesto fue calentado y el otro extremo se mantuvo frío, como indica la figura: Faraday observó que al calentar el compuesto se inicia una evaporación que aumenta la presión en el interior. El vapor fué finalmente a condensar en el extremo frío, pues poco a poco fueron apareciendo pequeñas gotas de un líquido. Al día siguiente Faraday confirmó que el líquido era cloro y como era usual en él, brillantemente concluyó:

" ...para la licuefacción no sólo es importante el aumento en la presión, provocado por el calentamiento y la consecuente vaporización; también es importante la disminución en la temperatura, ya que el vapor se depositó por condensación en el extremo frío del tubo."



Configuración esquemática de la licuefacción del cloro, en un recipiente cerrado, calentado en un extremo y enfriado en el otro.

Así se inició la investigación sistemática que finalmente ha conducido a la región de las bajas temperaturas y por ello podría considerarse a Faraday como el padre de la física de las bajas temperaturas.[21] *En 1823 y en 1845 licuó muchos gases pero reconoció la existencia de un grupo de gases que resistieron todos sus esfuerzos como: el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno, etc. Desde el reconocimiento de la dificultad para licuarlos se estableció una fuerte competencia entre diferentes laboratorios para licuar a estos gases; denominados en aquel momento, gases permanentes.*

Ahora es necesario tratar de establecer aquellos aspectos físicos esenciales que permitan introducir correcciones a la ecuación de estado del gas ideal para poder describir termodinámicamente a esos sistemas que son más ricos en su comportamiento.

§8. Ecuación de estado de van der Waals

Se han propuesto muchas ecuaciones de estado para describir las propiedades (p, V, T) de las sustancias reales, justamente para aquellas regiones en donde la ecuación de estado de gas ideal falla por completo. Algunas de estas ecuaciones son totalmente empíricas, con muchos parámetros de ajuste; en tanto que otras han sido derivadas de suposiciones a nivel microscópico. Es claro que podemos proponer modificaciones a la ecuación de estado de gas ideal de una manera intuitiva, como aquí lo haremos, pero si queremos ser rigurosos deberemos emplear la mecánica estadística que a través de un modelo microscópico preciso, proporciona los valores cuantitativos correctos en relación con el modelo y nos permite ver sus propias limitaciones.

---

[21] Ver Mendelssohn y Cohen.

Vimos que independientemente de su temperatura todos los gases reales se comportan como el gas ideal en el límite cuando la presión tiende a cero, $p \to 0$. También vimos que en este límite se satisface $p = nRT/V$, o también $p = NkT/V$. Es entonces necesario que el volumen por partícula V/N sea muy grande. Consecuentemente en este límite de baja densidad si las partículas son puntiformes o tienen un tamaño finito, no importa porque tienen mucho espacio libre y su tamaño es irrelevante. En cambio si aumentamos la densidad, el volumen molecular de las N moléculas empezará a ser relevante. El volumen accesible a una partícula ya no es el volumen del recipiente, sino $(V - V_0)$, en donde V_0 es el volumen de empaquetamiento máximo que es proporcional al número de partículas N, y a una cantidad b que está relacionada con el volumen molecular. Entonces $V_0 = Nb$. Al introducir esta corrección en la ecuación de estado de gas ideal obtenemos la ecuación de *Clausius*, a saber:

$$p = \frac{NkT}{(V - V_0)} = \frac{kT}{(v - b)}. \tag{2.9}$$

Esta es la primera corrección a la ecuación de gas ideal que describe a un gas de esferas duras y la segunda corrección, la propuso el físico Holandés D. van der Waals en 1873, al suponer la existencia de fuerzas intermoleculares atractivas, cuyo primer efecto termodinámico debería apreciarse en la reducción de la presión. Estas fuerzas intermoleculares atractivas son responsables de la existencia de una presión interna, p_{int}, que tiene como efecto la reducción de la presión respecto del valor de Clausius. Esto es:

$$p = \frac{kT}{(v - b)} - p_{int}. \tag{2.10}$$

Ya que la presión es una variable intensiva, p_{int} deberá depender de la densidad del gas y específicamente del cuadrado de la densidad $\rho = N/V$, puesto que lo más simple es suponer que las partículas interaccionan por pares. Tenemos además que introducir otro parámetro. El primero ya se introdujo al suponer que b tiene que ver con el volumen molecular, ahora tenemos que decir qué tan intensa es p_{int} y lo haremos haciéndola depender del parámetro a, que tiene que ver con la intensidad de las interacciones. Entonces:

$$p_{int} = a\rho^2.$$

Finalmente la ecuación de estado de van der Waals, que estará caracterizada por dos parámetros constantes (a, b), es:

$$p = \frac{NkT}{(V - Nb)} - a\left(\frac{N}{V}\right)^2 = \frac{kT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2}. \tag{2.11}$$

Definiremos al *gas* de van der Waals como aquel que satisface la ecuación (2.11) con a y b como constantes. Con estas dos modificaciones, es importante preguntarnos acerca de las predicciones termodinámicas de esta ecuación. Veremos que ahora sí existe un estado especial, de referencia, un **faro**, que nos permitirá decir cuando una temperatura es alta y cuando una presión es baja. A ese estado le denominaremos crítico y las variables toman los valores (p_c, T_c, v_c) que dependen del valor de las dos constantes del gas de van der Waals (a, b). Esperamos que la ecuación de van der Waals sea de utilidad en el estudio de las propiedades (p, v, T) de las sustancias reales, así que es necesario establecer alguna clase de correspondencia entre sí. Esto nos llevará a que asociada a cada sustancia hay un par de valores (a, b). Pero también se observa que una vez determinadas las constantes (a, b) para una sustancia no hay ajuste adecuado en todas las regiones y es necesario emplear diferentes valores de (a, b) en diferentes intervalos de temperaturas y densidades. Esto implica que tal vez a y b no son constantes, sino que también son funciones de las variables termodinámicas. Veremos más adelante que el verdadero valor de la ecuación de van der Waals radica en que permite hacer una descripción cualitativa de la transición líquido-vapor.

Finalmente es también posible escribir la ecuación de van der Waals en términos de la constante universal R y del número de moles, esto es:

$$p = \frac{RT}{(v - N_a b)} - \left(\frac{N_a^2 a}{v^2}\right) = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2}, \tag{2.11b}$$

en donde ahora v es el volumen por mol y, ya que N_a es una constante, podemos renombrar a las constantes $N_a^2 a \to a$, y $N_a b \to b$, obteniendo de nuevo la misma estructura de la ecuación de van der Waals pero con otras dimensiones. Otras ecuaciones de estado que también incluyen dos parámetros de ajuste son las ecuaciones de estado de *Dieterici*. La primera:

$$p = \frac{RT}{(v - b)} \exp\left(-\frac{a}{RTv}\right), \tag{2.12}$$

y la segunda:

$$p = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v^{5/2}}, \tag{2.13}$$

y la ecuación de Berthelot:

$$p = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{Tv^2}, \tag{2.14}$$

entre otras. Todas las expresiones previas incluyen dos constantes ajustables pero pertenecientes a ecuaciones de estado diferentes,

y por ello, aunque se han denotado por las mismas letras, tienen valores e incluso unidades diferentes. Otra estructura para las ecuaciones de estado que es de gran utilidad experimental, es el desarrollo del *virial*,[22] que también se le conoce por la ecuación de estado de Kamerlingh Onnes, propuesta en 1901, que es:

$$pv = RT\left\{1 + A_2\frac{1}{v} + A_3\frac{1}{v^2} + ...\right\}, \tag{2.15}$$

o también

$$pv = RT\left\{1 + B_2p + B_3p^2 + ...\right\}, \tag{2.16}$$

en donde los coeficientes del desarrollo del virial A_i y B_i son funciones de la temperatura. Ya que en el límite de bajas presiones el producto $pv \to RT$, el desarrollo del virial también se expresa en términos del llamado factor de compresibilidad, Z, que es:

$$Z = \frac{pv}{RT} = \left\{1 + A_2\frac{1}{v} + A_3\frac{1}{v^2} + ...\right\}.$$

El comportamiento del factor de compresibilidad puede verse más claramente cuando se grafica el producto $v\,(pv/RT - 1)$ en un eje y, $1/v$, en otro, ya que resulta claro que:

$$v\,(pv/RT - 1) = A_2 + A_3\frac{1}{v} + ...,$$

genera una recta cuya ordenada al origen y pendiente, determinan los coeficientes A_2 y A_3, respectivamente. Observemos además que de la ecuación (2.16) y de la información experimental contenida en la *Fig. (2.2)*, es posible extraer los coeficientes B_j, los cuales nos proporcionan las desviaciones respecto del comportamiento ideal (vea el problema **2.7**).

Regresemos ahora al gas de van der Waals para estudiarlo en más detalle. Este gas exhibe propiedades que comparte con las otras ecuaciones de estado mencionadas anteriormente, dadas por las ecuaciones (2.12), (2.13) y (2.14), sin embargo resulta ser algebraicamente más simple. Observemos que la ecuación (2.11b):

$$p = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2}, \tag{2.11b}$$

para un mol de la sustancia, puede reescribirse como un polinomio cúbico en v, pero con coeficientes que no son constantes sino que dependen de T y de p. Esto es

$$v^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)v^2 + \left(\frac{a}{p}\right)v - \frac{ab}{p} = 0. \tag{2.17}$$

[22] Ver J. de Boer, Physica **73**, 1974, pág.1-27. "*van der Waals in his time and the present-revival opening address*", que aparece en los Proceeding of the "van der Waals Centennial Conference on Statistical Mechanics"

Ya que la ecuación es cúbica en v, si fijamos los valores de T y p, obtendremos tres raíces reales o dos imaginarias y una real, dependiendo de los valores (T, p) asignados, como indican los cuatro círculos en la *Fig.(2.6)*.

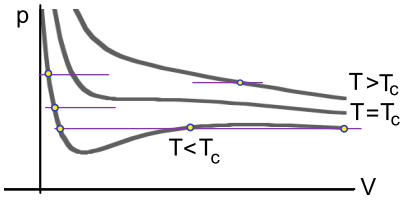


Fig.(2.6) En esta figura se aprecia la localización de las raices, marcadas con un punto, para diferentes valores de la temperatura y la presión.

Es claro que sólo necesitamos de las raíces reales de (2.17). Pero ¿cuándo obtendremos sólo una raiz real? Cuando la temperatura T sea tan alta, que domina y hace que todos los términos en la ecuación cúbica que dependen de las constantes de van der Waals sean despreciables. Bajo estas condiciones, la ecuación (2.17), nos devuelve el gas ideal sin importar el valor de la presión. Entonces para obtener tres raíces es necesario bajar la temperatura por debajo de un cierto valor T_c y también la presión por debajo de un cierto valor p_c. En la *Fig.(2.6)* se han graficado varias isotermas, como ahí se indica. Para la isoterma con valor $T < T_c$ hay un intervalo de posibles valores de la presión para los cuales hay tres intersecciones, que son las tres raíces reales, fuera de ese intervalo sólo hay una intersección, o sólo una raiz real.

Notamos también que cuando $T \to T_c$ pero desde abajo, las tres raíces reales tienden a un mismo valor y que por encima de $T = T_c$ siempre hay sólo una raiz real. De manera que T_c señala la frontera entre dos comportamientos diferentes, al menos por ahora, en cuanto a la naturaleza de las raíces de la ecuación cúbica. A continuación localizaremos la posición en el espacio termodinámico del estado para el cual las tres raices son iguales. A dicho estado le llamaremos **punto crítico** y lo obtendremos al pedir que la ecuación de van der Waals tome la forma:

$$(v - v_c)^3 = 0,$$

que desarrollando resulta:

$$v^3 - 3v_c v^2 + 3v_c^2 v - v_c^3 = 0. \tag{2.18}$$

Esta ecuación puede compararse con (2.17) pero con los coeficientes dependientes de T y p, evaluados en ese punto crítico. Esto es:

$$v^3 - \left(\frac{RT_c}{p_c} + b\right) v^2 + \left(\frac{a}{p_c}\right) v - \frac{ab}{p_c} = 0. \tag{2.19}$$

Comparando las ecuaciones (2.18) y (2.19), que deben ser equivalentes, obtenemos los valores de las variables en el punto crítico (p_c, v_c, T_c) en términos de las constantes del gas de van der Waals:

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \qquad v_c = 3b, \qquad T_c = \frac{8a}{27Rb}. \tag{2.20}$$

Con esto podemos ver que al proponer valores para las constantes (a, b) de van der Waals para una sustancia particular, podemos predecir la localización del **punto crítico**: $P_c = (p_c, v_c, T_c)$.

También inversamente si conocemos la localización del punto crítico, tenemos un medio para estimar tanto el tamaño molecular, como la intensidad de la interacción molecular. Entonces son necesarias las expresiónes:

$$a = 3p_c v_c^2, \qquad b = \frac{v_c}{3}, \qquad T_c = \frac{8p_c v_c}{3R}, \tag{2.21}$$

que por supuesto, se derivan de (2.20).

Ahora tenemos la posibilidad de eliminar a las constantes (a, b) de la ecuación de van der Waals, que implicará reescribirla en términos de los parámetros críticos. Sustituyendo a y b de (2.21) en (2.11b) y usando la expresión para T_c de (2.21), tenemos que la ecuación de van der Waals toma la forma siguiente:

$$\frac{p}{p_c} = 8\frac{T}{T_c}\frac{1}{\{3\,(v/v_c) - 1\}} - \frac{3}{(v/v_c)^2},$$

que inmediatamente sugiere la introducción de otras variables que son las *variables reducidas*:

$$\pi = \frac{p}{p_c}, \qquad \omega = \frac{v}{v_c}, \qquad \tau = \frac{T}{T_c}, \tag{2.22}$$

presión, volumen y temperatura, reducidas. Entonces la ecuación de estado de van der Waals en términos de las variables reducidas:

$$\pi = 8\tau\frac{1}{\{3\omega - 1\}} - \frac{3}{\omega^2}, \tag{2.23}$$

resulta independiente de las constantes del gas. Así podremos describir simultáneamente toda una colección de diferentes sustancias, cada una caracterizada por su propio par de constantes (a, b)

o equivalentemente por su punto crítico. Esta es la **ley de estados correspondientes** y significa que para sustancias diferentes, cuyos parámetros críticos son diferentes, la ecuación adimensional de van der Waals que los describe, es la misma. Este comportamiento también universal fue observado por van der Waals (1880), después de introducir las variables reducidas.[23] Debe notarse que con las variables reducidas (π, ω, τ), el punto crítico está localizado en $(1, 1, 1)$. La ecuación (2.23) genera la superficie indicada en la *Fig.(2.7)*, pero incluye valores de π negativos que es necesario eliminar.

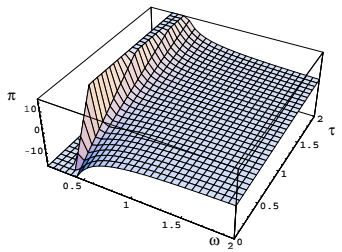


Fig.(2.7) Superficie $p = p(T, V, N)$ generada por la ecuación de estado de van der Waals. Incluye regiones de presión negativa.

Es claro que sólo debemos considerar: $\tau > 0$ y $\omega > 1/3$ para que π sea positiva, aunque diverge cuando $\omega \to 1/3$. Si $\omega < 1/3$ la presión es negativa. Cuando $\tau = 0$, π tiene el comportamiento hiperbólico que se aprecia en la *Fig.(2.7)* pues, de la ecuación (2.18) $\pi = -3/\omega^2$. Entonces, eliminando los valores negativos de la presión reducida tenemos la superficie que se indica en la *Fig.(2.8)*.

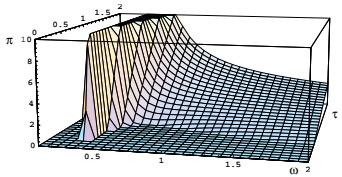


Fig.(2.8) A la superficie $p = p(T, V, N)$ de van der Waals se la han eliminado las regiones de presión negativa.

[23] Véase J. de Boer.

Por otro lado, si consideramos el límite diluido, es necesario pedir que $\omega \gg 1/3$ y además que $\omega \gg 9/8\tau$, para que la ecuación de van der Waals se transforme en:

$$\pi\omega \approx 8\tau/3,$$

que es el comportamiento predicho para el gas ideal.

Consideremos ahora una típica isoterma para $\tau < 1$, como se ilustra en al *Fig.(2.9)*. Notemos que dado un valor de ω hay un valor de π, pero dado un valor de π hay uno o tres valores de ω.

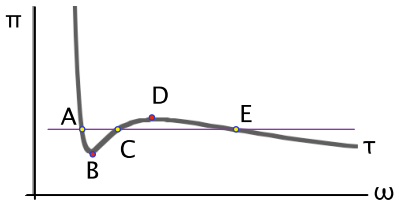


Fig.(2.9) La isoterma de van der Waals con $\tau < 1$, muestra regiones en donde la pendiente cambia de signo. Esto tendrá consecuencias en el valor de la compresibilidad isotérmica.

Fijemos un valor de la presión para obtener tres valores posibles del volumen ω que no coincidan ni con el mínimo ni con el máximo, por ejemplo los puntos A, C y E. Los volúmenes guardan la relación $\omega_A < \omega_C < \omega_E$. Por otro lado, denotemos por ω_B al volumen asociado al mínimo y con ω_D al asociado al máximo de la isoterma. Ahora veamos las propiedades del gas de van der Waals para cada una de las regiones a lo largo de la isoterma. La compresibilidad isotérmica, κ_T, debe ser una cantidad siempre positiva,[24] y cuando es muy grande, es porque la sustancia es muy susceptible de ser comprimida como lo es un gas. Esa región debe identificarse con el extremo derecho de la isoterma en la *Fig.(2.9)*, puesto que la compresibilidad isotérmica tiene que ver con el inverso de la pendiente de la isoterma. Esto es:

$$\kappa_T = -\frac{1}{\omega p_c}\left(\frac{\partial\omega}{\partial\pi}\right)_\tau = -\frac{1}{\omega p_c\,(\partial\pi/\partial\omega)_\tau}, \tag{2.24}$$

y la derivada $(\partial\pi/\partial\omega)_\tau$ es negativa y pequeña en la sección derecha de la isoterma. En tanto que en el extremo izquierdo la derivada es

[24] Ya se ha mencionado que $\kappa_T > 0$ es una de las implicaciones de la estabilidad termodinámica.

también negativa y grande, consecuentemente κ_T es pequeña como ocurre para un típico líquido. Para las dos regiones mencionadas κ_T es siempre positiva, sin embargo, hay una región de valores de ω entre ω_B y ω_D en donde la derivada $(\partial\pi/\partial\omega)_\tau$ es positiva y por ello $\kappa_T < 0$. El hecho de que κ_T sea negativa, implica que si aumentamos la presión, el sistema responderá aumentando su volumen. Esta respuesta hace que el sistema sea inestable pues, al aumentar el volumen de nuevo aumentará la presión y esto lleva a una explosión. O si en lugar de aumentar la presión la disminuimos, con $\kappa_T < 0$ el sistema inestable conduce a una implosión.

Posteriormente será necesario estudiar los criterios generales de la estabilidad termodinámica de los sistemas y veremos que en efecto κ_T, siempre deberá ser positiva y por ello será necesario quitar de la ecuación de van der Waals otra colección de estados. Para conocer cuáles estados eliminar, necesitamos evaluar κ_T para el gas de van der Waals y lo haremos en términos de las variables reducidas. Un cálculo simple, que se deja como ejercicio al final del capítulo, implica que la compresibilidad isotérmica para van der Waals, es:

$$\kappa_T = \frac{1}{p_c}\frac{3\left(\omega-\frac{1}{3}\right)^2}{8\omega}\frac{1}{\left(\tau - 9\left(\omega-1/3\right)^2/4\omega^3\right)},$$

$$= \frac{1}{p_c}\frac{3\left(\omega-\frac{1}{3}\right)^2}{8\omega}\frac{1}{(\tau-\tau_{esp})}, \tag{2.25}$$

como función de (τ,ω) y en donde hemos definido a la temperatura en la **espinodal**, τ_{esp}, como:

$$\tau_{esp} = \frac{9\left(\omega-1/3\right)^2}{4\omega^3}. \tag{2.26}$$

De la ecuación (2.25) vemos que κ_T es positiva si $\tau > \tau_{esp}$ y la susceptibilidad empieza a crecer notablemente cuando $\tau \to \tau_{esp}$ y diverge cuando $\tau = \tau_{esp}$, siendo entonces la susceptibilidad infinita. Esta alta susceptibilidad hace al sistema sensible en extremo, de manera que cualquier perturbación externa o fluctuación interna, sacan al sistema de este estado, que seguramente será un estado *metaestable.*[25] Esta pequeña perturbación inicia un proceso de grandes modificaciones, de cambios catastróficos, puesto que el sistema es muy sensible. ¿Cuál es el estado final? sabemos que puede pasar en general: el sistema buscará un estado estable, pero

[25]Una presentación de los estados metaestables en muy diversos sistemas físicos y no físicos se encuentra en: Scientific American, *Catastrophe Theory*, april 1976, pag, 65, E. C. Zeeman. También en: *Catastrophe Theory* and its applications, Tim Poston and Ian Steward, Dover Pub. Inc. 1978. *Catastrophe Theory* for scientists and enginieers, Robert Gilmore, Dover Pub. Inc. 1981.

además, podemos afirmar que el sistema nunca podrá entrar a la región con κ_T negativa.

También podemos obtener a κ_T en términos de (π, ω):

$$\kappa_T = \frac{1}{p_c}\frac{\left(\omega - \frac{1}{3}\right)}{\omega}\frac{1}{\left(\pi - (3\omega - 2)/\omega^3\right)},$$

$$= \frac{1}{p_c}\frac{\left(\omega - \frac{1}{3}\right)}{\omega}\frac{1}{(\pi - \pi_{esp})}, \tag{2.27}$$

en donde hemos definido a la presión en la **espinodal**, π_{esp}, como:

$$\pi_{esp} = \frac{(3\omega - 2)}{\omega^3}. \tag{2.28}$$

En la *Fig.(2.10a)* se han graficado en el espacio (π, ω) las isotermas con los valores: $\tau > 1$, $\tau = 1$ y $\tau < 1$, y también se ha graficado a la curva espinodal. La *Fig.(2.10b)* corresponde a la misma infromación pero en el espacio (π, ρ), donde $\rho = 1/\omega$ es la densidad, pero se ha agregado una isoterma más, la correspondiente a aquella que es la última en tocar al eje ρ, es decir cuando $\pi = 0$. La ventaja de definir a la curva espinodal consiste en que marca claramente a la colección de estados inestables (π, ω, τ), que se encuentran en el interior de la curva espinodal. Es decir, aquellos estados con κ_T negativa deben ser eliminados por ser estados inestables.

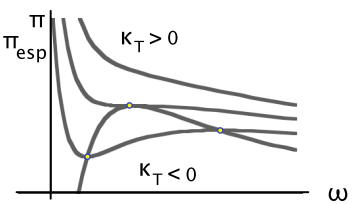


Fig.(2.10a) La espinodal pasa por el mínimo y el máximo de las isotermas $\tau \leq 1$, aquí la tenemos en el espacio (π, ω).

Pero si la ecuación de van der Waals tiene algo que ver con la descripción del comportamiento de los sistemas reales —pues hemos introducido los elementos que se consideran esenciales en las interaciones moleculares como es: a cortas distancias fuerzas repulsivas intensas y a grandes distancias fuerzas atractivas— entonces, ¿cómo la naturaleza se encarga de evitar los estados inestables que

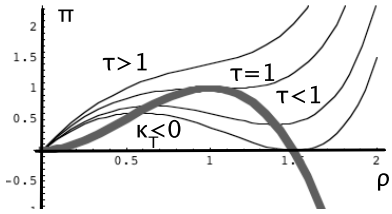


Fig.(2.10b) La espinodal pasa por el mínimo y el máximo de las isotermas $\tau \leq 1$, aquí la tenemos en el espacio (π, ρ).

encierra la espinodal? La respuesta está en el alto valor de las susceptibilidades, ya que cuando el sistema se encuentra en la vecindad de la espinodal, es muy susceptible ante cualquier perturbación externa o interna al mismo sistema.

De manera que por fuera de la espinodal y en su vecindad, tendremos estados termodinámicamente metaestables. Hasta ahora no se han desarrollado en este texto los argumentos para determinar cuándo la ecuación de estado de van der Waals describe sistemas en estados de equilibrio estable o metaestable, pero si podemos afirmar que los inestables son inaccesibles.

Si el estado del sistema se encuentra en la vecindad de la espinodal por la izquierda, en la *Fig.(2.10a)*, que es la región que hemos identificado como los estados asociados a la fase líquida, entonces lo que tendremos es un líquido metaestable que al perturbarlo se evapora súbitamente, sin control, dejando burbujas en el líquido. Si el estado se encuentra a la derecha en la vecindad de la espinodal, lo que tendremos es un vapor metaestable, que al perturbar condensa en pequeñas gotitas, haciendo una neblina. Esta clase de transición desde un metaestable a un estable es la clase de transición que opera en la cámara de burbujas o en la cámara de niebla para la detección de partículas subatómicas cargadas.

En la *Fig.(2.11)* tenemos a una superficie que representa la dependencia de la compresibilidad κ_T con la presión y el volumen reducidos, generada por la ecuación (2.27).

También podemos obtener el coeficiente de expansión térmico isobárico para el gas de van der Waals, que resulta:

$$\beta = \frac{1}{T_c}\frac{(\omega - 1/3)}{\omega}\frac{1}{(\tau - 9(\omega - 1/3)^2/4\omega^3)},$$

en términos de las variables temperatura y volumen reducidos. O

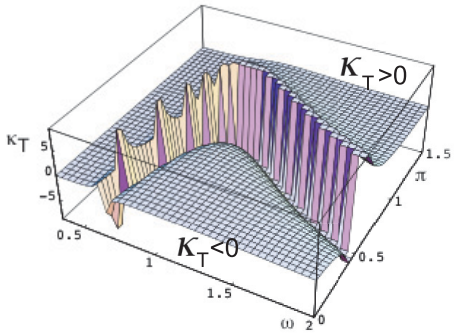


Fig.(2.11) La compresibilidad isotérmica de van der Waals como función de (π, ω)*, donde se muestra la alta susceptibilidad en la vecindad de la espinodal.*

también:

$$\beta = \frac{1}{T_c}\frac{8}{3\omega}\frac{1}{(\pi - (3\omega - 2)/\omega^3)},$$

en términos de la presión y el volumen, reducidos. Su gráfica es en

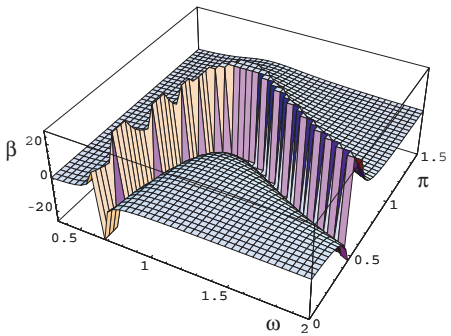


Fig.(2.12) La expansión térmica isobárica de van der Waals como función de (π, ω)*, donde se muestra la alta susceptibilidad en la vecindad de la espinodal.*

donde las regiones con β positiva o negativa, no se han marcado, pero también estan separadas por una divergencia. β puede ser positiva o negativa, no hay ningún impedimento, la condición fuerte corresponde a la compresibilidad isotérmica. Posteriormente veremos que éstas no son las únicas propiedades divergentes del gas

de van der Waals, veremos que la capacidad térmica —que aún no hemos definido— a presión constante también diverge en la espinodal.

Hemos discutido algunas de las implicaciones de la ecuación de van der Waals y ahora tenemos que preocuparnos por el comportamiento de los sistemas reales. Esta información la situaremos en su contexto histórico y de paso mencionaremos algunos conceptos que pronto requeriremos.

Al final del siglo XVIII, M. van Marum realizó una serie de experimentos cuyo objetivo era determinar si la ley de Boyle era cierta para todos los gases o sólo se cumplía para el aire. La sustancia que escogió para su estudio fue el amoníaco al que sometió a presiones cada vez mayores, pero procurando mantener la temperatura constante. El gas pronto dejó de disminuir en su volumen, como lo predice la ley de Boyle: $p \sim 1/V$, detectando de esta manera desviaciones respecto del comportamiento ideal. Por ejemplo, cuando alcanzó 7 atmósferas de presión, a pesar de continuar con el proceso de disminución de volumen observó que la presión permanecía constante. Observó también que si la presión era constante en esta reducción de volumen, ocurría la simultánea conversión del vapor de amoníaco en amoníaco líquido. Subsecuentes reduciones de volumen sólo conseguían aumentar la cantidad de líquido a expensas del volumen del gas. En este caso la licuefacción del amoníaco se había realizado únicamente por **compresión** *y sin necesidad de disminuir la temperatura. Este éxito tan temprano, en la licuefacción del amoníaco se debió a* **sus** *propias características termodinámicas.*

En los años siguientes se trató de licuar otros gases siguiendo el mismo método de compresión, teniendo éxito en unos en otros no, a pesar de las altas presiones que se consiguieron. ¿por qué el aire sometido al mismo proceso de van Marum no licuaba ni aún a 3000 atmósferas? Qué características especiales tiene el oxígeno, el nitrógeno, componentes mayoritarios del aire que hace imposible su licuefación por compresión. Pronto se dijeron que era porque son ¡gases permanentes! y sabemos que eso no es satisfactorio.

En 1822, un año antes que Faraday, Charles Cagniard de la Tour[26] *se dió cuenta que la temperatura y la presión, ambas juntas, juegan una papel importante en la licuefacción de los gases y también en el proceso inverso: la evaporación de líquidos. Averiguó lo que le suscede a un líquido al ser calentado en un espacio herméticamente cerrado y de volumen fijo. Para ello experimentó con varios líquidos, entre ellos alcohol, colocando cantidades crecientes de líquido en tubos, de vidrio transparente para poder ver, y de gruesas paredes para estar más o menos seguro. Al elevar la temperatura la cantidad de líquido se reducía por evaporación, y como consecuencia de la vaporización resultó un aumento de la presión interna. Requirió de 119 atmósferas para el alcohol.*

Después, Faraday en 1823 pero con objetivos diferentes, por accidente licuó el cloro, como ya se describió atrás. Requirió de un tubo de vidrio, que en uno de sus extremos contenía un compuesto de cloro que calentó; como resultado se generó el vapor de cloro, que aumentó la presión al interior del tubo; y el otro extremo lo mantuvo a temperatura ambiente, pero a la presión alta generada. En 1845 continuó con estos experimentos pero sometiendo a las sustancias a las más bajas

[26] En un sótano de lo que es equivalente a la Secretaría de Gobernación en nuestro país, pero en Francia.

temperaturas que podía él conseguir, para que ocurriera la condensación y de esta manera licuó muchos gases.

La naturaleza de la transformación líquido-vapor se aclaró hasta los trabajos de Thomas Andrews[27] con el CO_2. Realizó mediciones experimentales, como las que hizo van Marum, determinando a distintas temperaturas la variación del volumen con la presión. Buscaba las hipérbolas del gas de Boyle, sin embargo en sus experimentos las isotermas mostraron otra cosa que Andrews pudo precisar muy bien.[28] Trabajó entre presiones de 48 a 107 atmósferas y temperaturas entre 13.1 y 48.1 centígrados y comparó con las isotermas del aire que puso en la misma gráfica, como se ve en la *Fig.(2.13)*.

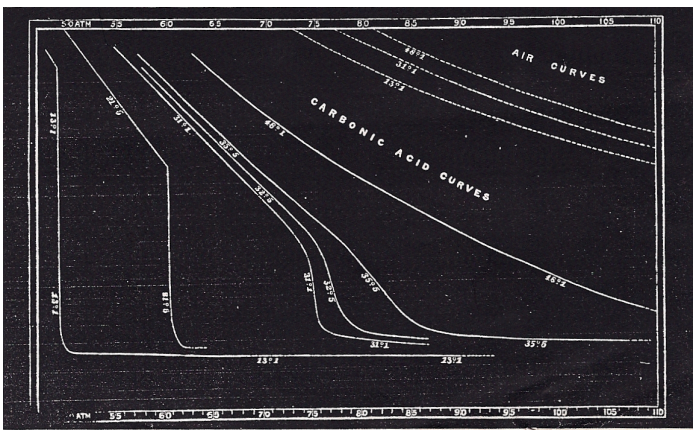


Fig.(2.13) En esta gráfica (V, p), Thomas Andrews presentó las isotermas del CO_2 y las del aire, para compararlas. En la región termodinamica mostrada se encuentra la coexistencia de dos fases líquido-vapor, para el CO_2, justamente en las rectas verticales.

Observó que a la temperatura de 13.1^oC cuando se llega a la presión de $49\ atm.$ ocurre un cambio abrupto en el volumen. La isoterma de 21.5 exhibe la correspondiente caida, pero sólo hasta llegar a $60\ atm.$, pero a la temperatura de 31.1^oC ya no hay ese cambio abrupto sino un rápido descenso en la isoterma, indicando una

[27] Thomas Andrews 1813-1885, del Queen's College de Belfast, Irlanda.

[28] En *Nature*, Aug. 4, 1870, James Thomson discute un abreviado de "The Bakerian Lecture for 1869: *The continuity of the gaseous and liquid states of matter*" de Thomas Andrews y aparece reproducido en "Classical Scientific Papers, Chemistry, Second Series" de donde se obtuvo la gráfica que se muestra.

correspondiente disminución en el volumen, que ocurre entre las presiones de 73 a 75 $atm.$. Y a temperaturas por encima de los 31.1 ese descenso se hace más suave. Estas observaciones implican el descubrimiento del punto crítico del CO_2 y si es así para el bióxido de carbono, el hielo seco, nos preguntamos ¿todas las sustancias tienen un punto crítico? ¿este punto que distingue a una sustancia, es el faro del que hemos venido hablando? el cual es tan característico de una sustancia como son las líneas espectrales de la luz que emite. ¿Podemos hacer una tabla y poner en ella el valor de la temperatura crítica para cada sustancia pura y también para los compuestos químicos?[29] ¿Podemos predecir su valor?

Johannes Diderik van der Waals[30] defendió su tesis, el 14 de junio de 1873, cuyo título fue *"The continuity of the gaseous and liquid states of matter"*, el mismo que empleó Andrews 4 años antes al presentar sus resultados experimentales. Podemos pensar que su tesis fue una respuesta a las observaciones de Anderws. Ahora, aprovechemos este momento para introducir unas definiciones que en nuestros días son convencionales y para hacerlo, nos referiremos a una de las isotermas de Andrews, pero con los ejes girados, como se ve en la *Fig.(2.14)*.

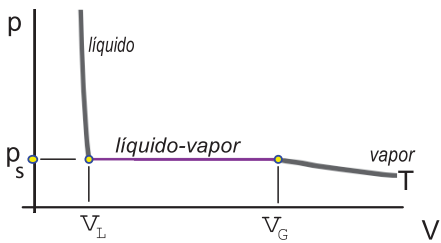


Fig.(2.14) Esta es la gráfica de una isoterma de una sustancia real, correspondiente a una temperatura $T < T_c$. En el intervalo donde la presión es constante, coexisten las dos fases, líquido-vapor, a la presión de saturación p_s .

Dada una isoterma para $T < T_c$, como la que se muestra arriba, con una región horizontal, hay muchos valores posibles para la presión pero sólo uno, p_s, para el cual coexisten las dos fases; a esa presión le llamaremos presión de saturación o presión de vapor. Y la temperatura a la que coexisten le llamaremos la temperatura de ebullición.

De lo observado por Andrews y de su propia gráfica, vemos que:

[29] En la sección final de este capítulo lo haremos.
[30] Nobel en 1910.

i) la presión de saturación aumenta al aumentar la temperatura de coexistencia.

ii) la diferencia de volúmenes $\Delta v = v_v - v_l$ disminuye al aumentar la temperatura de coexistencia, y disminuye hasta cero cuando la temperatura es la temperatura crítica T_c.

Otras definiciones son: a las fases que coexisten les llamaremos saturadas, y el caso que estamos discutiendo corresponde a la coexistencia del líquido saturado con el vapor saturado a la presión de saturación p_s. El líquido a esa temperatura y a una presión **mayor** no es saturado porque no muestra coexistencia. E igual el vapor a una presión **menor** es un gas que no muestra coexistencia y por ello no es saturado.

iii) entonces, cuando la temperatura aumenta hasta el valor T_c la parte horizontal de la isoterma se hace más y más pequeña hasta que desaparece y esto significa que ambas fases que coexisten se hacen más y más parecidas entre sí, hasta que en el **Punto Crítico**: (p_c, v_c, T_c) ambas fases son indistinguibles.

iv) esto señala un cambio en el comportamiento termodinámico del sistema: si la presión y la temperatura, (p, T), tienen valores por debajo de los valores (p_c, T_c), entonces podemos tener dos fases en coexistencia y existe un mensico que las separa; y sólo cuando los valores (p, T) están por encima, es que podemos tener una transformación continua, es decir que nunca existirá un mensico que separe el estado líquido del estado gasesoso. Podremos ir de una región a otra, y el líquido se transformará de una manera "contínua" en gas, como indica la *Fig.(2.15)*.

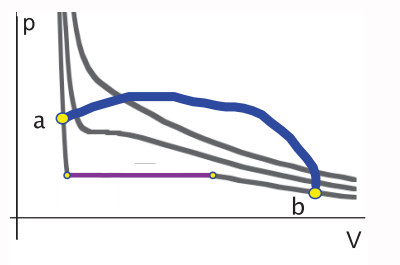


Fig.(2.15) Los estados a y b de la figura se encuentran sobre la misma isoterma T con $T < T_c$ y corresponden a la fase líquida y a la fase gas, respectivamente. Ambos puntos se han conectado por un proceso que evita la región de coexistencia de fases, por ello es posible pasar de la fase líquida a la gaseosa de una manera contínua. Nunca aparece el menisco.

Hemos considerado en todo momento una masa fija de CO_2 y en particular cuando toda ella es líquido saturado, el estado del sistema está representado por el punto en el extremo izquierdo de la recta horizontal, que tiene una longitud: $\Delta v = v_v - v_l$. Cuando toda la masa es vapor saturado el estado del sistema corresponde al extremo derecho en la recta. Los puntos intermedios usualmente se determinan a través de la composición *x* que nos dice qué fracción de la masa es líquido saturado y cuál vapor saturado. Además, hay que notar que ambas fases tienen diferentes densidades y por ello cuando coexisten en presencia de un campo gravitacional, la fase menos densa descansa sobre la fase más densa. Existe entre las dos fases una superficie que las separa: *el menisco*, a través del cual escapan del líquido las moléculas más energéticas (evaporación) y a su vez recibe a las moléculas menos energéticas (condensación). Es de interes estudiar termodinámicamente al menisco que separa a las fases o que separa a dos líquidos no miscibles, a una temperatura T, como el agua y el aceite, etc. Es entonces que es necesario tener las variables termodinámicas adecuadas para describirlo. Requeriremos del área de esa superficie, la tensión superficial y por supuesto, la temperatura. Por ejemplo, al acercarse al punto crítico en la coexistencia líquido-vapor de una sustancia pura, ambas fases tienden a parecerse entre sí y sus densidades tienden a ser iguales, Entonces, ¿cómo se comporta la tensión superficial del menisco cuando T tiende a T_c?

Hay muchos otros sistemas termodinámicos que muestran un comportamiento a una temperatura y otro comportamiento, a otra. Sólidos que cambian de color y fragilidad: el estaño. Sólidos que son como imanes y al calentarlos, ya no. Metales que conducen la corriente eléctrica y se calientan por la disipación,[31] pero cuando se enfrian conducen sin resistencia.[32] Todos estos cambios de comportamiento dependientes de la temperatura, implican una modificación en la estructura del sistema termodinámico y como siempre la Mecánica Estadística se preocupa por el modelo microscópico para poder explicar ese comportamiento. Y la Termodinámica se pregunta por la información macroscópica esencial, aquello que se requiere para tener toda la fenomenología, y todo esto, es lo que enriquece a la termodinámica.

Veremos que, por un lado tenemos a las leyes de la termodinámica, su generalidad y poder, y por otro tenemos la diversidad de fenómenos que describe. Todo esto, le da su riqueza.

Cuatro años despues de la publicación del trabajo experimental de Andrews,

[31] Efecto Kelvin.

[32] El estado superconductor.

van der Waals dió una plausible explicación teórica en su tesis doctoral. Pero las isotermas de van der Waals no tienen tramo horizonal alguno, como las de Andrews. Fue necesario introducir una imposición para hacerlas coincidir y eso fue lo que hizo J.C. Maxwell. Quién supo de esta tesis doctoral y posteriormente en 1875 introdujo la regla que permite determinar el valor de la presión de coexistencia de las dos fases, con lo cual dió completez al tratamiento de van der Waals. Justamente la regla introducida por Maxwell, la regla de las áreas,[33] *elimina todos los estados metaestables, dejando sólo los estados de equilibrio e impidiendo con ello la ocurrencia de catástrofes del tipo Zeeman-Thom.*[34] *Sin embargo, queda un único punto sobreviviente de la curva espinodal que es el punto crítico en donde también se observa que algunas propiedades termodinámicas divergen. Es importante señalar que ese comportamiento divergente no es como el que se observa en los sistemas reales. La descripción termodinámica con la ecuación de van der Waals es cualitativamente correcta, y las diferencias cuantitativas poco a poco empezaron a hacerse graves. Fueron necesarios casi 100 años para que se entendieran las razones de esas diferencias.*[35]

---

§9. Sólido magnético ideal

Repetiremos los argumentos empleados para obtener la ecuación de estado del gas ideal pero ahora aplicados a un sólido magnético; para ello, es necesario definir las correspondientes funciones de respuesta análogas a los coeficientes de compresibilidad isotérmica, κ_T, y al coeficiente de expansión térmico isobárico, β, pero para el sistema magnético, esto es:

$$\kappa_T = \frac{1}{M}\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T, \tag{1.27}$$

$$\beta = -\frac{1}{M}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H, \tag{1.28}$$

definidas en el *capítulo uno*.

Intuitivamente esperamos que la derivada $(\partial M/\partial H)_T$ sea una cantidad positiva, ya que al aumentar el campo isotérmicamente deberá aumentar la polarización magnética. En cambio la derivada $(\partial M/\partial T)_H$ debe mostrar que al aumentar la temperatura, a campo

[33] Ver problema **4.9.**, que de una manera simple, quita las áreas y deja la recta.

[34] Scientific American, *catastrophe theory*, april 1976, pag, 65, E. C. Zeeman.

[35] Esas razones se encuentran en el terreno de la Mecánica Estadística y un par de bellos artículos para apreciarlo, son:

- K. Wilson, *problemas físicos de muchas escalas de longitud*, Scientific American, Octubre (1979)(castellano).
- Alastair Bruce and David Wallace, en *Critical point phenomena: universal physics at large length scales*. The new physics, edited by Paul Davies (1989).

magnético constante, la polarización debe disminuir. Y, en consecuencia, de las definiciones que hemos hecho en (1.27) y (1.28), tanto β como κ deberán ser positivas.

También como se hizo para el gas ideal, notamos que las unidades de κ_T son las del inverso del campo, e igual para β el inverso de la temperatura. Esto nos permite suponer que existe una sustancia cuya susceptibilidad, κ_T, es inversamente proporcional al campo magnético H, o sea que:

$$\kappa_T = \frac{1}{H}. \tag{2.29}$$

Esto significa que si el campo es intenso —el material ya se ha polarizado tanto— un ligero aumento en el campo casi no produce mayor polarización. Pero también si el campo es pequeño, un aumento en el campo lo polarizará sensiblemente. Similarmente para β, veamos que ocurre si:

$$\beta = \frac{1}{T}. \tag{2.30}$$

Cuando la temperatura es muy alta, el campo H producirá una polarización magnética débil y un cambio en la temperatura no modificará sensiblemente la magnetización. En cambio, si la temperatura es baja, el campo habrá polarizado el material de tal manera que al aumentar la temperatura será notable la disminución en la magnetización. Estas dos regiones extremas en el comportamiento termodinámico están conectadas de una forma continua. Y al igual que en el caso del gas ideal, carecemos de parámetros que nos digan cuándo una temperatura, una presión o un campo magnético son grandes o pequeños. Con estas susceptibilidades sabemos que no hay **faros**, como el que apareció en el caso de la ecuación de estado de van der Waals, localizado en el punto crítico.

Si las ecuaciones (2.29) y (2.30) se introducen en (1.27), que es:

$$\frac{dM}{M} = -\beta dT + \kappa_T dH, \tag{1.27}$$

obtenemos que:

$$\frac{dM}{M} = -\frac{dT}{T} + \frac{dH}{H},$$

cuya integral indefinida es:

$$ln\frac{MT}{H} = lnC,$$

en donde C es una constante de integración, que como en el caso del gas ideal, depende de la concentración, pero en este caso de impurezas magnéticas. Finalmente al eliminar el logarítmo a ambos lados obtenemos:

$$M = \frac{C}{T}H, \tag{2.31}$$

que es la ecuación de estado de Curie, donde C es la constante de Curie, para las sustancias paramagnéticas que sólo son magnéticas en presencia de campo magnético, es decir si hacemos $H = 0$ entonces $M = 0$.

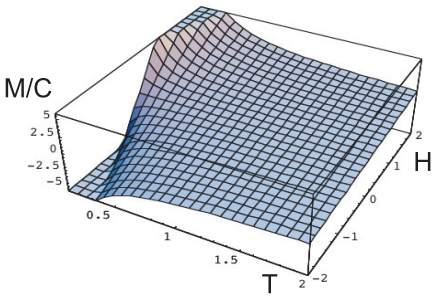


Fig.(2.16) Aquí se ha graficado la ecuación de estado térmica para el paramagneto. La superficie termodinámica está dada por $M/C = H/T$.

De aquí notamos que la susceptibilidad magnética χ que se define como la razón M/H o también como la derivada:

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T,$$

resulta, en este caso, ser una función únicamente de la temperatura, puesto que M es lineal con el campo H. Esto es:

$$\chi = \frac{C}{T},$$

que diverge para $T = 0\ K$. Este comportamiento es válido sólo para campos magnéticos débiles. Ahora vamos a introducir una primera corrección a la ecuación de estado térmica de Curie, que es una corrección elemental. El campo en la ecuación (2.31) es el campo externo, generado por los agentes externos: la bobina, etc., que produjo la polarización magnética del sólido, ya que éste contiene impurezas magnéticas sensibles al campo y diluidas a tal punto que la interación entre ellas es despreciable.[36] Ahora, supongamos que el número de dipolos magnéticos, es decir, el número de impurezas

[36]La interacción entre estos dipolos magnéticos decrece mucho más rápidamente con la distancia que los correspondientes dipolos eléctricos, instantáneos o permanentes, de las moléculas de un gas, que son los responsables de las interacciones de van der Waals.

magnéticas, es aumentado. Entonces, esperamos que la magnitud de la polarización también aumente, así como la posibilidad de que los dipolos magnéticos empiecen a sentir unos, la presencia de los otros. Si esto es así, el campo en el interior del material ya no es sólo el externo, tendremos además otra contribución que es el campo interno generado por los dipolos magnéticos, H_{int}. Y la nueva ecuación de estado es:

$$M = \frac{C}{T}\left(H + H_{int}\right).$$

Pero esto no es suficiente, es necesario proponer la relación entre el campo interno y la polarización macroscópica del material, M, es decir:

$$H_{int} = \lambda M,$$

en donde el parámetro λ nos dirá qué tan intenso es el campo molecular medio. Se le llama campo *medio* porque no podemos dar detalles de cómo se establece, pero caracteríza globalmente a todo el material. Entonces la nueva ecuación de Curie es:

$$M = \frac{C}{T}H + \frac{C\lambda}{T}M,$$

que puede reescribirse nuevamente casi con la misma estructura que la ecuación original (2.31), pero con la divergencia corrida a una temperatura $T_c = \lambda C$, es decir:

$$M = \frac{C}{(T - T_c)}H. \tag{2.32}$$

De hecho esta corrección físicamente nos dice poco en relación con el comportamiento magnético conocido.

Sabemos que los imanes pierden su poder magnético a altas temperaturas como lo señaló Gilbert en 1600, en su tratado "De Magnete" y siguieron muchas otras observaciones del comportamiento magnético desarrolladas por Faraday en 1830, Barrett en 1874, Bauer en 1880, pero la introducción del término temperatura crítica para definir aquella temperatura, a la cual el ferromagnetismo del fierro desaparece, fue introducida por Hopkinson en 1889. Pierre Curie y colaboradores, entre quienes se encontraba su hermano, estudiaron cómo el comportamiento magnético cambia a una cierta temperatura que se llamó la temperatura de Curie, T_c,[37] y que tiene todas las características de la temperatura crítica; como un faro que nos avisa de una región interesante pero en el comportamiento magnético.

---

[37] Esa denominación ocurrió posterior a su muerte, acaecida en 1906.

Una observación fundamental de Curie fue el establecimiento de la analogía entre el comportamiento magnético y el de los gases, o fluidos. Esa analogía está presente incluso, en la forma de obtener las ecuaciones de estado con la misma proposición acerca de las susceptibilidades. Veamos si se considera a la presión p como la variable análoga al campo H y, a la densidad ρ como la análoga a la magnetización M, entonces hay una similitud entre las isotermas en el espacio (p, ρ) y las isotermas en el espacio (H, M). En el caso ideal en ambos espacios, las isotermas son rectas que nacen en el origen. Y Curie además dice que la analogía puede usarse para sugerir nuevos experimentos y que existe una temperatura crítica determinada por las constantes del ferromagneto. Sus amigos, Langevin y Weiss en 1907, postularon un campo interno como el análogo a la presión interna de van der Waals y que consiste esencialmente en reemplazar las interacciones mutuas entre los átomos o moléculas, por un campo uniforme proporcional a la magnetización.

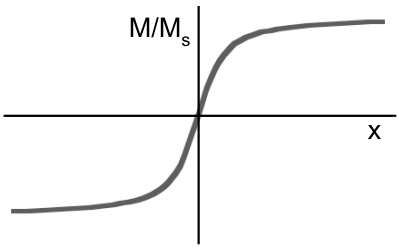


Fig.(2.17) Esta es la gráfica de la función de Langevin $L(x)$ donde $x = \mu H/kT$, que muestra un comportamiento paramagnético a campos magnéticos pequeños, es decir $M \to 0$ cuando $H \to 0$, pero que muestra saturación a campos magnéticos grandes.

Langevin aplicó las técnicas de la mecánica estadística clásica[38] para estudiar el siguiente problema: sea un gas diluido de N objetos con momento magnético μ que no interaccionan magnéticamente entre sí, pero sí con un campo externo H. Sabemos que el campo externo orienta parcialmente los momentos magnéticos, pues compite con la agitación térmica que los desorienta. La magnetización que obtuvo es:

$$\frac{M}{M_s} = L\left(\frac{\mu H}{kT}\right), \tag{2.33}$$

[38]Recuerde que la mecánica cuántica estará totalmente construida 20 años más tarde.

en donde la función $L(x) = coth(x) - 1/x$, ahora se le conoce como la función de Langevin y la M_s es la magnetización de saturación, que es el valor asíntotico de M cuando el campo es muy intenso. La función de Langevin aparece graficada en la *Fig.(2.17)*.

Es natural esperar que el valor de saturación $M_s = \mu N$ corresponda a la situación en la que todos los momentos magnéticos, en el sólido que los hospeda, están alineados con el campo externo. Pero en ausencia de campo la polarización cero indica que el sistema está lo bastante diluido para que los dipolos magnéticos no se sientan entre sí, como se trata de señalar en la *Fig.(2.18)*.

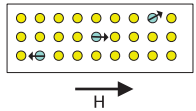


Fig.(2.18) Impurezas magnéticas diluidas en el sólido.

Para generar un comportamiento diferente, el comportamiento ferromagnético, es necesario aumentar el número de impurezas magnéticas de manera que los dipolos magnéticos empiecen a interacciónar, y se dispongan paralelamente entre sí, aún en ausencia de campo externo. Esto es así porque a través de sus interacciones, entre pares, empiezan a exhibir un comportamiento cooperativo, coherente, que se trata de mostrar en la *Fig.(2.19)*.

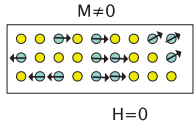


Fig.(2.19) Aumento en el número de impurezas magnéticas en el sólido.

La configuración de pares de dipolos magnéticos paralelos, requiere de menos energía que la otra posible configuración, que es la de pares de dipolos magnéticos antiparalelos, por eso aquélla se favorece. P. Weiss introdujo el truco de inventar un campo interno H_{int} proveniente de la contribución macroscópica de todos los dipolos elementales del sólido. Pero era necesario hacer una proposición acerca de la dependencia del campo interno. Propuso que su intensidad depende de un parámetro de ajuste, λ, y de la magneti-

zación misma, es decir que $H_{int} = \lambda M$.[39] La función trascendental de Langevin dada por la ecuación (2.33) depende del campo y este tiene ahora dos contribuciones, el campo externo y el campo interno, por ello obtenemos que la nueva ecuación de estado térmica es:

$$\frac{M}{M_s} = L\left(\frac{\mu(H+\lambda M)}{kT}\right). \tag{2.34}$$

Esta ecuación implica la existencia de un punto crítico

$$\mathbf{P}_c = (T_c, H_c = 0, M = 0)\,,$$

análogo al del gas de van der Waals.[40]

Veremos que la ecuación (2.34) permite describir la transición del ferromagneto al paramagneto, siempre que el valor de λ cumpla con una cierta condición y que ahora obtendremos. Si hacemos que el campo externo sea cero, $H = 0$, y definimos a la magnetización adimensional $m = M/M_s$, la ecuación (2.34) se transfroma en:

$$m = L\,(\alpha m)\,, \tag{2.35}$$

en donde

$$\alpha = \frac{M_s \mu \lambda}{kT}. \tag{2.36}$$

Tenemos que buscar el valor de α que implique la validez de la igualdad en (2.35).Consideremos a la recta $m = m$, cuya pendiente es *uno*, y consideremos a otra función que es la función de Langevin $L(\alpha m)$, ambas son funciones de m. Como α depende del inverso de la temperatura, entonces cuando T es baja, el valor de α es alto, supongamos este caso. La gráfica de (2.35) bajo la condición para α grande, es:

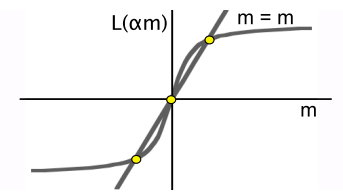


Fig.(2.20a) Sobre el eje de las ordenadas se ha graficado a dos funciones: a $m = L(\alpha m)$ *y a la recta* $m = m$. *Para un valor grande de* α *hay tres posibles valores de* m, *como ocurrió con van der Waals, para los cuales la ecuación* (2.35) *es válida.*

[39] Como antes lo había hecho van der Waals

[40] Pierre Weiss y Kamerling Onnes denominaron a T_c como la *Temperatura de Curie*, en su memoria.

La *Fig.(2.20a)* muestra tres raíces, tres posibles valores de m: una es $m = 0$ y dos más con $m \neq 0$. Y si la temperatura T aumenta, α disminuye hasta que la correspondiente gráfica muestre sólo una raiz, es decir:

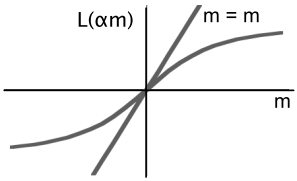


Fig.(2.20b) Al aumentar la temperatura α disminuye y, poco a poco, las dos raices diferentes de cero se acercan al valor $m = 0$.

Nuevamente vemos que la existencia o no, de raíces por encima o por debajo de una temperatura, implica comportamientos físicos diferentes. Y como nos interesa ver lo que ocurre cerca del origen cuando $m << 1$, necesitamos el desarrollo de la función de Langevin, que es:

$$L(x) = coth(x) - \frac{1}{x} \sim \frac{1}{3}x - \frac{1}{45}x^3 ...,$$

para que la recta $m = m$, de pendiente *uno*, coincida con la función $L(\alpha m)$ para valores cercanos a cero es necesario que $\alpha = 3$ como se ve en la *Fig.(2.20c)*:

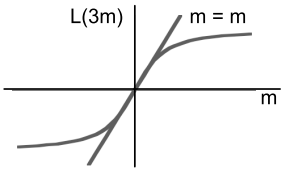


Fig.(2.20c) Justamente a la temperatura de Curie las tres raices son iguales y esto pasa para el valor $\alpha = 3$.

y así determinamos la temperatura crítica de la ecuación (2.36):

$$T_c = \frac{\mu M_s \lambda}{3k},$$

y si recordamos que la magnetización de saturación es $M_s = \mu N$, entonces:

$$T_c = \frac{N\mu^2 \lambda}{3k}.$$

Sólo falta decir algo acerca de λ. Puesto que es un parámetro termodinámico de ajuste, sólo lo podremos determinar experimentalmente, aunque claro, es posible estudiar la interacción entre momentos dipolares magnéticos de origen atómico desde el punto de vista microscópico y entonces, ahora sí podremos asignarle un valor de acuerdo al modelo microscópico.

Es usual en teoría electromagnética definir la susceptibilidad magnética como:

$$\chi = Lim_{H\to 0}\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T,$$

y de esta susceptibilidad, observaremos que los materiales responden de diferente manera ante un campo magnético. Esencialmente su respuesta está determinada si conocemos el comportamiento de la susceptibilidad magnética χ.

Cuando χ es negativa, se dice que el material es **diamagnético**. En este caso, los cambios de M son siempre opuestos al cambio del campo H y por ello experimentará una repulsión. Cualitativamente podemos visualizar el diamagnetismo suponiendo que al aplicar un campo magnético externo se inducen corrientes en el material de tal manera que se oponen a las variaciones del campo.[41] Paul Langevin demostró que el diamagnetismo es una propiedad universal de la materia y por tanto existe, independientemente del valor de la temperatura, como una respuesta estabilizadora de acuerdo a la ley de Lenz. Es un fenómeno independiente de la temperatura y por ello el fenómeno de diamagnetismo no es de interés para la termodinámica, pero sí lo es el **diamagnetismo perfecto** de los superconductores. Por supuesto que los superconductores son de interés, ya que representa una más de las transiciones de fase que veremos en el *Capítulo ocho*.

Supongamos que la respuesta magnética es lineal con el campo:

$$M = \chi(T)H,$$

en donde la susceptibilidad depende sólo de T. El campo de inducción magnética B, es:

$$B = \mu_0\left(H + M\right) = \mu H,$$

y la permeabilidad magnética μ resulta ser:

$$\mu = \mu_0\left(1 + \chi\right),$$

entonces para el diamagnetismo $\mu < \mu_0$, ya que $\chi < 0$.

[41] Esto fue observado por M. Faraday en 1846. Ver: "*Michael Faraday:* Un genio de la física experimental" en la *Ciencia desde méxico*/136.

Existen otros materiales que son totalmente permeables al campo, es decir $\mu = \mu_0$, y son totalmente inertes al campo magnético como lo puede ser el aluminio. Es claro que en esta sección, en donde estudiamos la respuesta magnética de los materiales, esa clase de materiales inertes, con $\chi = 0$, no nos interesan.

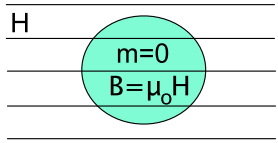


Fig.(2.21) Materiales como por ejemplo el aluminio, son transparentes al campo magnético, es decir, inertes magnéticamente.

Pero sí nos interesan aquellos materiales que responden al campo magnético aplicado, de tal manera que se polariza magnéticamente. Esto implica que $\chi > 0$, y consecuentemente que $\mu > \mu_0$. Ya hemos visto el comportamiento del paramagneto de Curie y el de Langevin. Ambos son tales que cuando $H = 0$, desaparece la magnetización, $M = 0$. Pero cuando en aleaciones se aumenta la concentración de cualquiera de los cinco elementos: *fierro, cobalto, niquel, gadolinio, y de los metales lantánidos el disprosio*, se obtienen los materiales *ferromagnéticos* para los cuales la relación entre M y H es unívoca. Y es tal que el momento magnético M es mucho mayor, un millón de veces mayor que el del resto de las sustancias, para la misma intensidad del campo H.

Al aplicarles un campo la magnetización empieza inicialmente con un crecimiento rápido de M desde el origen y termina prácticamente horizontal en el valor de saturación. La gráfica de estos materiales es muy similar a la que se obtiene del paramagneto de Langevin y se les llama materiales *blandos magnéticamente*; también se les llama *ferromagnetos reversibles*, porque al aumentar el campo o disminuirlo se sigue esencialmente, de regreso, la misma trayactoria.

En el caso de los materiales magnéticos duros, tenemos que para pequeños campos también la respuesta es muy intensa, pero el ingrediente adicional que los distingue es que M no es una función unívoca del campo H. Los aceros de carbono presentan una curva como la que se ve en la *Fig.(2.22)*, y que a continuación discutiremos.

Si a un material ferromagnético duro, inicialmente desimantado,

se le somete a un campo magnético H creciente, la magnetización sigue la curva cualitativamente similar a la exhibida por una sustancia magnéticamente blanda, que inicia en el origen y termina en el valor de saturación M_s. A esta curva se le llama *curva virgen*. Si ahora procedemos a disminuir el campo magnético H, M disminuye, pero más lentamente por encima de la curva virgen y cuando $H = 0$, el material muestra una *magnetización remanente* o *residual*, M_r, cuyo valor se obtiene de la intersección con el eje vertical. Si continuamos incrementando el campo desde cero pero en la dirección opuesta a la de la magnetización remanente, la magnetización disminuye, eso está bien, pero ambos vectores tienen direcciones opuestas y ésta respuesta no es termodinámica ya que exhibe histéresis, es decir, el material tiene memoria del proceso que lo llevó a ese estado. Esta colección de estados termodinámicos también, como en van der Waals, corresponden a estados metaestables. Al continuar con la disminución del campo en esta región, la magnetización disminuye hasta cero, para cuando el valor del campo es $-H_{co}$, llamado *campo coercitivo*. Y finalmente, continuando con el incremento en el campo, se llegará a producir la magnetización de saturación $-M_s$, en la dirección del campo aplicado.

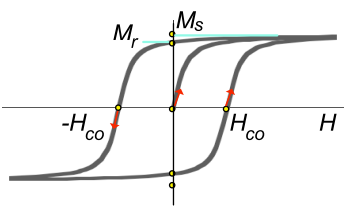


Fig.(2.22) Este es el ciclo de histéresis a temperatura $T < T_c$ fija. El ciclo ocurre cuando el material, sensible al campo magnético, tiene una respuesta que depende de su historia. Como la respuesta no depende sólo del estado sino además de su historia, al sistema no se le puede aplicar la termodinámica.

La magnetización remanente, M_r, y el campo coercitivo, H_{co}, son una medida de la dureza magnética del material. Cuando son diferentes de cero se dice que este fenómeno magnético muestra *histéresis*, porque depende de la historia pasada, de cómo fue preparado el sistema. En particular la magnetización remanente depende de la dirección en la cual la muestra fue previamente saturada. Aunque las curvas son parecidas, hay fuertes diferencias entre el paramagnetismo y el ferromagnetismo. Por ejemplo, para conseguir la saturación en un paramagneto se requiere de campos intensos y bajas

temperaturas, en cambio para el ferromagneto las temperturas y los campos no son tan intensos.

Todos los materiales ferromagnéticos duros caracterizados por (M_r, H_{co}), exhiben esta histéresis siempre que se encuentren a una temperatura, T, menor que la temperatura de Curie T_c. Al aumentar la temperatura desde abajo hasta el valor T_c, la magnetización residual tiende a cero. El fierro, por ejemplo, a temperatura ambiente tiene la propiedad de ser un imán aún en ausencia de campo externo, esta magnetización residual aumenta al disminuir la temperatura. Al elevar la temperatura, la magnetización residual disminuye hasta que es cero a temperaturas cercanas a $1,000\ K$. El fierro a $T > T_c$, no muestra una polarización magnética macroscópica ya que se encuentra en el estado paramagnético, y si en ausencia de campo el fierro es enfriado, por debajo de la temperatura de Curie hasta $T < T_c$, tampoco exhibirá una polarización magnética macroscópica; pero en cambio se observarán pequeñas regiones,[42] que son los *dominios magnéticos*, cada uno orientado paralelo o antiparalelo a una dirección dada, de manera que el momento magnético total es cero. Entonces es posible considerar que el sistema está constituido por una mezcla de dominios magnéticos en donde cada dominio *i* está imantado en la dirección de la polarización y su valor es $\mathrm{M}_s(i)$, el valor de saturación.

Fig.(2.23) Una posible configuración de dominios magnéticos.

Pero si en el proceso de enfriamiento el sistema estuvo en presencia de un campo magnético, que será removido después, se conseguirá una polarización neta diferente de cero, ya que la mayoría de los dominios magnéticos se han alineado. En el proceso de alineación de los dominios en presencia de campo, ocurren fenómenos disipativos y la magnitud de la disipación depende de la dureza magnética del material, es decir del área del ciclo de histéresis.[43] La orientación de los dominios no puede alterarse fácilmente, pues interaccionan entre sí a través de las paredes o fronteras interdominios. Una configuración de dominios, de polarizaciones, de un ferro-

[42] Los tamaños de los dominios magnéticos así como el tamaño de las burbujas de vapor en el interior de un líquido y el tamaño de las gotas de líquido que forman la neblina, exhiben distribuciones de tamaños y su dinámica debe estudiarse aparte.

[43] Estudiaremos los ciclos en el siguiente capítulo.

magneto duro, será muy rígida y por ello diremos que ha quedado atrapado en un estado particular, en esa configuración de dominios, que no es un estado termodinámico. Al golpear al material, al agitarlo o perturbarlo, de alguna manera provocaremos que las paredes magnéticas de los dominios se muevan. Esta perturbación provocará una avalancha microscópica de dipolos magnéticos generando dominios de mayor tamaño. Las avalanchas espontáneas son registradas como un ruido electrónico llamado *ruido de Barkhausen*[44] que se amplifica en las regiones asociadas a los estados metaestables, de la *Fig.(2.22)*. En ese ciclo de histéresis vemos que dado un valor, H, del campo, hay dos posibles respuestas para la magnetización M. Una magnetización está en el mismo sentido que el campo y la otra en la dirección opuesta y justamente esta corresponde al estado metaestable. De manera que si el sistema tiene que escoger en cuál estado se realiza, esperamos que decida por el que corresponde al de mínima energía, que para el ferromagneto es paralelo al campo. La respuesta termodinámicamente correcta se muestra en la *Fig.(2.24)*. En la *Fig.(2.24)*, nos hemos quedado sólo

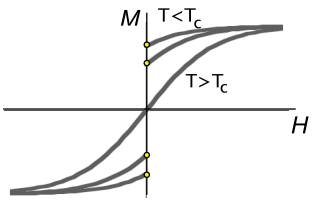


Fig.(2.24) La respuesta magnética para un dominio magnético.

con los estados de equilibrio. El ciclo de histéresis ha desaparecido y por eso diremos que nos describe el comportamiento termodinámico de **un solo dominio magnético**, alrededor de la temperatura T_c. De la gráfica vemos también que la magnetización residual disminuye al aumentar la temperatura, hasta que cuando $T = T_c$ es cero, comportándose a partir de entonces como un paramagneto. Si rotamos los ejes de la *Fig.(2.24)*, de manera de tener a las variables (H,M), obtenemos la gráfica a la izquierda en la *Fig.(2.25)*. La gráfica, puesta así, nos permite comparar su comportamiento con otro sistema muy diferente, que es el que resulta de la coexistencia líquido-vapor, en términos de las variables presión-densidad, (p, ρ),

[44]Ver *"The Barkhausen effect"*, Gianfranco Durin and Stefano Zapperi, Cond.-Mat. Apr. 2004, en el apéndice de este artículo se encuentra la traducción al inglés del trabajo original de Barkhausen.

que aparece a la derecha en la *Fig.(2.25)*.

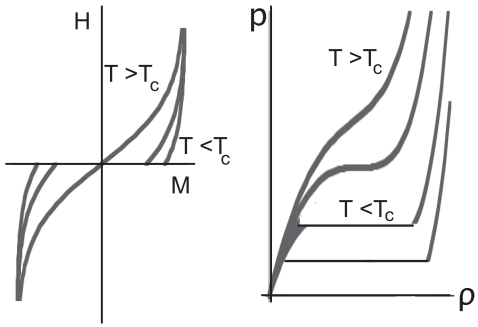


Fig.(2.25) A la izquierda se tiene la relación campo magnético-Magnetización (H, M) *para un dominio. A la derecha se tiene la relación presión-densidad,* (p, ρ)*, y la región en la que el fluido se separa en dos fases Líquido-vapor.*

Este parecido fue el señalado por P. Curie para ser aprovechado. Y por supuesto que tuvo razón, pues aún se pueden parecer más cuando hagamos la descripción de ambas sustancias en la vecindad del punto crítico. Aunque exista esa diferencia física entre ambos sistemas, su comportamineto termodinámico en la vecindad del punto crítico es la misma; ahí también existe un comportamiento universal, como se ha señalado antes.

Ahora debemos notar que sustancias puras pertenecientes a *familias* diferentes en la *tabla periódica de los elementos*, interaccionan de manera diferente. Y, que sustancias pertenecientes a una misma *familia* en la *tabla periódica de los elementos* tienen comportamientos e interacciones similares, hablando muy toscamente; lo cual tendrá consecuencias en cuanto a su comportamiento termodinámico. Se examinará esto, y esa es la razón del siguiente inciso.[45]

§10. Propiedades de las sustancias

A mediados del siglo XIX se reconoció que ciertos grupos de elementos tales como el *litio*, el *sodio* y el *potasio*, tienen propiedades físicas y químicas similares que los caracterizan y por ello forman

[45] Un excelente texto que inicia justamente con este tema es: "*Lectures on Matter & Equilibrium* de Terrell L. Hill, Benjamin, 1966

una familia.[46] Por otro lado, el *flúor*, el *cloro*, el *bromo*, el *yodo*, etc. tienen propiedades similares entre ellos,[47] pero diferentes a las del grupo mencionado anteriormente. Es decir, existen grupos o familias de elementos. Era necesario disponer de un método que correlacionara las propiedades de los elementos conocidos y se probaron varios arreglos pero el método más fructífero fue el desarrollado por el químico ruso Dimitri Ivanovich Mendeleyev en 1869.

En la tabla, los elementos está enlistados en orden de sus números o pesos atómicos y arreglados de tal manera de que las similaridades fuesen evidentes.

Las columnas verticales de la tabla periódica de los elementos, que se muestra,[48] se denominan *grupos* o *familias*, pues contienen elementos de propiedades similares que varian regularmente desde la parte superior de la tabla hasta la inferior. Por ejemplo el *grupo I*, de elementos altamente reactivos, corresponde a los *metales alcalinos* y contiene en su grupo al litio, sodio, potasio, etc., los cuales reaccionan cada vez más violentamente con el agua al incrementarse su número atómico.

Las líneas horizontales de la tabla se denominan *períodos* y contienen elementos cuyas propiedades químicas cambian en pasos discretos. Por ejemplo, en el tercer período los primeros tres elementos: sodio, magnesio y alumninio son metales y aparecen en orden decreciente de su actividad química con el agua. Los siguientes cuatro elementos: silicio, fósforo, azufre y cloro son no metales y están en orden creciente de su actividad con el sodio. El último elemento del tercer período es el argón, que es químicamente inactivo, aspecto que constituye el final de cada uno de los períodos de la tabla.

En nuestros dias, es claro que las propiedades de los elementos en la *tabla periódica* no son un acccidente, sino que son una consecuencia directa de las leyes de la *mecánica cuántica* aplicadas a la estructura atómica, y que genera esa particular periodícidad de la estructura electrónica en la capa más externa del átomo.

Ciertos átomos son ávidos de electrones y son capaces de tomar uno, dos o más electrones adicionales, pero debido a que el átomo es eléctricamente neutro al anexarse electrones adquiere una carga total negativa. A tales elementos les llamaremos *electronegativos*. En general la electronegatividad de los elementos se incrementa de

[46] Los metales *alcalinos*: el sodio y el potasio fueron descubiertos por Davy mediante el paso de una corriente a través de las cenizas de ciertas plantas. Los árabes habían llamado a la sosa y a la potasa. *al-qili* que significa ceniza.

[47] *halógenos* de las palabras griegas $\alpha\lambda o\varsigma$, sal, y $\gamma\varepsilon\nu\alpha o$, generar, engendrar, es decir formadores de sal.

[48] Tomada de *Synergy Creations: http://www.synergycreations.com/*

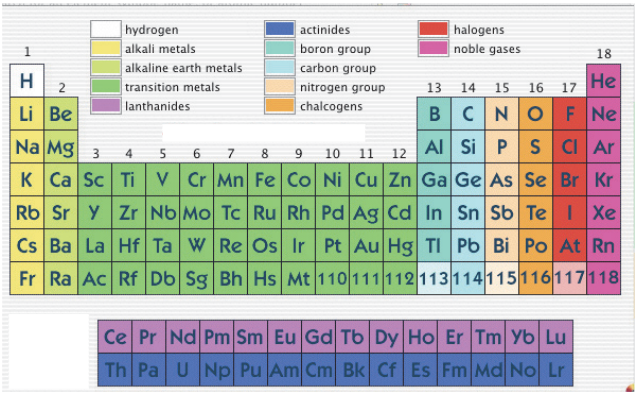


Fig.(2.26) Tabla periódica de los elementos tomada de "Synergy Creations".

izquierda a derecha en la tabla, en cada período, y de abajo hacia arriba para cada grupo o familia. Así que los más fuertemente electronegativos de los elementos son: el flúor, oxígeno, nitrógeno, cloro, etc., siendo el flúor el más ávido de un electrón.

Otros átomos encuentran difícil conservar los electrones que poseen y su tendencia natural es a cederlos, por lo que resultan con una carga total positiva. La mayor parte de los elementos de la tabla tienen esa tendencia que le llamaremos *electropositividad*. Están localizados a la izquierda de cada período y son más electropositivos aquéllos situados en la parte superior de cada grupo o familia. Los más electropositivos son los metales alcalinos como: el litio, sodio, potasio, etc. y también, de otras familias: el calcio, magnesio, aluminio, etc.

• Ahora veremos algunos arreglos moleculares para poder inferir su comportamiento termodinámico.

1) Cuando un elemento electropositivo encuentra a uno electronegativo aquél cede un electrón transformándose en un ión positivo, en tanto que el que recibe, resulta en un ión negativo. Debido a la interacción atractiva entre cargas opuestas, ambos iones tienden a establecer una estrecha unión. A esta interacción entre iones se le llama electrovalencia, o **enlace iónico**, y los cristales que forman se llaman **cristales iónicos**; algunos ejemplos por familias de compuestos son:

i) LiF, NaCl, etc., que intercambian un electrón

ii) CaO, el calcio cede dos electrones que el oxígeno toma

iii) $MgCl_2$, $CaCl_2$, etc., donde el Mg y el Ca, ceden dos electrones pero cada cloro toma uno

Un ejemplo muy importante de los cristales iónicos es la sal NaCl, en donde el ión Cl^- se agrupa alrededor del ión Na^+, realizándose un ordenamiento de iones fuertemente entrelazados.

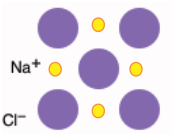


Fig.(2.27) Enlace iónico entre el cloro, ávido de un electrón, y el sodio, que se desprende fácilmente de un electrón.

En el caso del NaCl, a presión de una atmósfera, las altas temperaturas de fusión: $1,074K$ y de evaporación, $1,686K$ indican que es necesario suministrar una gran cantidad de energía para producir estas transiciones de fase, del sólido al líquido y del líquido al vapor. Para poder entender el por qué de estas temperaturas tan altas veamos qué ocurre en esta clase de interacción. Aparte de la fuerte ligadura iónica que resulta de la atracción *coulombiana* entre iones, debe haber otra contribución repulsiva para impedir el colapso del cristal. La repulsión entre los iones a cortas distancias tiene su origen en el *principio de exlusión de Pauli* que impide un acercamiento extremo entre las nubes electrónicas internas de los átomos.

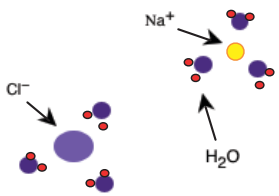


Fig.(2.28) La configuración polar del agua separa a los iones.

También tenemos que darnos cuenta que los cristales iónicos son pobres conductores eléctricos, pues los iones sólo vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio en el cristal. Pero los enlaces iónicos pueden romperse al aumentar la temperatura produciéndose defectos en el cristal. Al aumentar más la temperatura, el número de defectos aumenta más hasta que se tiene una cantidad macroscópica de átomos ligados entre sí por ligaduras que se rompen y se reestablecen. Una parte del cristal se ha fundido y coexiste con su fase

líquida. Sólo cuando los iones adquieren movilidad por la fusión del cristal o al disolverlo en un solvente, como el agua, la conductividad aumenta, aunque no se compara con la de los metales.

2) Podemos ver qué es lo que ocurre cuando un electropositivo se encuentra a otro también electropositivo. Por ejemplo, un caso es el sodio que cede muy fácilmente un electrón y que puede interaccionar con otros átomos de Na mediante una ligadura muy débil. En un cristal de Na todos comparten entre sí a su electrón más externo y quedan ligados mediante la nube electrónica extendida en todo el material. Este es el **enlace metálico**. La débil ligadura implica una alta movilidad del electrón, una alta conductividad eléctrica y térmica del Na y en general de los cristales metálicos. En el caso del Na, es la nube de electrones de conducción que mantiene unidos a los iones de Na pues casi no interaccionan entre sí, de ahí también la maleabilidad del sodio. Por ejemplo no será necesaria mucha energía para separar los átomos de sodio y por ello funde a $371K$ y se evapora a $1,156K$.

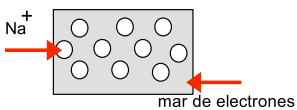


Fig.(2.29) Enlace metálico entre átomos de sodio.

Por otro lado, los metales constituidos por átomos menos electropositivos se unen fácilmente para formar estructuras más fuertemente ligadas como en el caso del tungsteno cuyo punto de fusión, a presión atmosférica, es de $3,680K$ y el de evaporación de $5,828K$. Otro aspecto muy importante en relación con la tendencia de los electropositivos a ceder electrones, es que se favorece la formación de muchos compuestos con elementos electronegativos, y como el oxígenos es el más abundante de éstos, es natural encontrar óxidos metálicos en abundancia.

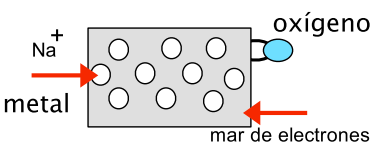


Fig.(2.30) Metal en combustión, en proceso de oxidación.

3) Veamos también qué ocurre en el encuentro de dos átomos electronegativos que forman una estructura estable. Por ejemplo, en el caso del flúor cada átomo puede aceptar un electrón de más, pero ninguno está dispuesto a cederlo, así que lo comparten y por ello es necesario que parmanezcan muy proximos. Este es el **enlace covalente**. Separar una unión como esta, requerirá de mucha energía, por ejemplo el flúor existe en moléculas constituidas por parejas de átomos, F_2, los cuales ya no requieren de más electrones y por ello la molécula diatómica interacciona muy débilmente con el resto de las demás moléculas.

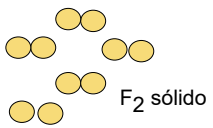


Fig.(2.31) Fluor sólido.

Sin embargo, existen interacciones entre dipolos eléctricos, sean instantáneos o permanentes, y estas fuerzas llamadas de van der Waals son finalmente las responsables de que exista la fase líquida del flúor. Las fuerzas intermoleculares de este enlace molecular, son débiles y ello puede apreciarse de la baja temperatura de fusión, del que llamaremos el cristal molecular, que es de $53.84K$ y la temperatura de evaporación de $84.95K$. En cambio, la fuerte ligadura en la molécula de F_2 puede apreciarse del hecho de que para poder disociar a la molécula se requieren temperaturas de $1,300K$. También se encuentran enlaces covalentes cuya estructura molecular puede llegar a tener un tamaño macroscópico, como es el caso del diamante. Algo similar ocurre con otros elementos electronegativos como el cloro, oxígeno, nitrógeno, que forman moléculas diatómicas, Cl_2, O_2, N_2. Para todas estas sustancias, sus temperaturas de fusión y de evaporación son bajas. Para el hidrógeno molecular H_2, también la temperatura de fusión es de $14.025K$ y la de evaporación de $20.268K$.

4) Hay otros elementos en la tabla periódica que no requieren ni de más ni de menos electrones. No hay esa tendencia a ceder, ni la de aceptar electrones y por ello casi no forman compuestos químicos. Estos elementos son los *gases inertes* o *nobles*. Seis de ellos: *helio, neon, argón, criptón, xenón y radón*. Los tres primeros son átomos pequeños que no forman compuestos y los otros tres, que son de mayor tamaño, sí pueden formar compuestos con los elementos más electronegativos como el flúor y el oxígeno, pero no muy estables. El flúor es tan ávido de electrones que llega a ionizar

al sodio y por ello es capaz de tomar, quedando ligado, a alguno de los electrones más externos de los más pesados gases nobles.

Son las fuerzas entre los dipolos instantáneos de los átomos nobles, constantemente fluctuantes, los responsables de su condensación a su fase líquida.

Fig.(2.32) Interacción dipolar eléctrica, entre dipolos dependientes del tiempo $\mathbf{d}(t)$.

Entre más pequeño sea su peso atómico más baja es la temperatura de licuefacción. Por ejemplo, para el *helio*^{4} las fuerzas dipolares son tan débiles que se requiere bajar la temperatura a $4.216K$ para que estas fuerzas sean relevantes y poder licuarlo a presión de una atmósfera. También todas las sustancias tienen su punto crítico, que dependen de los parámetros (a, b) de van der Waals, como lo vimos en §8. La temperatura crítica para el más ligero de los nobles el He^3 es $T_c = 3.309\ K$ y para el He^4 es $T_c = 5.1889\ K$. El helio exhibe un comportamiento único que no comparte con el resto de los miembros restantes de su familia, por baja que sea la temperatura siempre permanecerá líquido, es decir que podrá ser solidificado siempre que se aumente la presión a $24\ atm.$. Hay muchas otras propiedades que lo hacen singular y de profundo interés físico; los dos isótopos son superfluidos, por lo que dedicaremos un lugar particular para estudiarlo. Ahí veremos que a temperaturas y presiones bajas, la fase estable es la líquida, a diferencia de lo que ocurre con el resto de las otras sustancias que hacen la transición a la fase sólida. Otro aspecto de gran importancia consiste en darse cuenta de que la diferencia entre los isótopos estables: He^3 y el He^4 es un neutrón y por ello muchas de sus propiedades termodinámicas son muy diferentes. Eso quiere decir muchas cosas: lo que ocurre a escalas del tamaño del núcleo atómico tiene consecuencias a escalas del tamaño de la muestra macroscópica. También que si bajamos la temperatura, es seguro que muchos efectos de origen cuántico se pondrán de manifiesto.

A temperaturas y presiones mayores, el helio hace la transición a dos posibles estructuras cristalinas. Una de ellas es similar a la que ocurre para otros nobles como el argón de estructura exagonal.

Pero el He^4 sólido, tampoco es cualquier sólido; en el cristal se aprecia la propagación de las ondas y cuando coexiste con su

Fig.(2.33) Estrctura cristalina del argón.

líquido, la superficie no es tan definida, etc.[49]

Consideremos ahora el *carbón* que no es muy electropositivo ni muy electronegativo. Los compuestos de carbón se forman al establecer enlaces covalentes, cediendo sus cuatro electrones. Si un átomo de carbón cede sus cuatro electrones a otros cuarto átomos de carbón y estos a otros, etc., al final se establecerá una estructura sólida de fuertes enlaces, dándo lugar a una supermolécula tridimensional, una macromolécula como ya se mencionó, que es el diamante.[50]

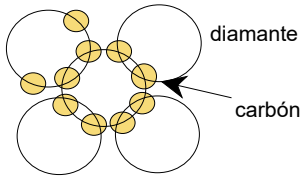


Fig.(2.34) Aquí se aprecia la manera en la que cada átomo de carbón comparte cuatro electrones.

Para fracturar este sólido, diamante, son tantos los enlaces que hay que romper, que resulta extemadamente duro y por ello en polvo es el mejor **abrasivo**. Esto también implica una alta temperatura de fusión para este cristal covalente,[51] que es de $4,000K$. El silicio pertenece a la misma familia del carbón, pero sus enlaces son más débiles y forma un cristal verde metálico, aunque el silicio usualmente se encuentra oxidado SiO_2, como un vidrio. El carbón puede

[49] *Helium crystals*, S. G. Lipson, Contemp. Phys., 1987, Vol. 28, No. 2, 117-142.

[50] Parece sorprendente que haya tantas diferencias entre los dos tipos de arreglos sólidos que resultan del carbón: el diamante es aislante eléctrico, el grafito no; el diamante es transparente, el grafito no; y de hecho Davy quemó con un lente y el sol, un diamante del Duque de Toscani para mostrarle que era carbón.

[51] En ausencia de oxígeno de otra forma habría combustión. De hecho el diamante a la presión de una atmósfera se encuentra en un estado metaestable, en cualquier momento pasará al estado estable, grafito, y a pesar de eso se compra.

establecer enlaces con otros tres átomos de carbón pero colocados en un plano, el cuarto enlace es responsable de la atracción entre planos por medio de fuerzas muy débiles. Este es el grafito que en polvo resulta un **lubricante** sólido debido a la alta movilidad de los planos. Otro arreglo entre átomos de carbón es el C_{60}, que son 60 átomos de carbón unidos en una estructura cerrada, como una pelota de footbol, mediante exágonos y pentágonos y el polvo de este compuesto es también un excelente lubricante. Pero también el carbón puede asociarse con cuatro átomos de hidrógeno compartiendo sus electrones y formando el metano CH_4. Consecuentemente las moléculas de metano se atraen poco entre sí, salvo por las fuerzas dipolares, y por ello la temperatura de fusión es de $89K$ y la de evaporación de $109.15K$.

• Pero antes de continuar con el comportamiento de familias de compuestos químicos, regresemos a la tabla periódica de los elementos para ver algunas propiedades de las sustancias puras. Por ejemplo, consideremos en primer lugar las temperaturas de fusión y de evaporación de los nobles, a presión de una atmósfera, en orden creciente de sus pesos.

nobles	**peso**	$T_{fu}(K)$	T_{ev}
He	4.00	$---$	4.21
Ne	20.17	24.55	27.10
Ar	39.94	83.81	87.3
Kr	83.80	115.7	119.8
Xe	131.2	161	165
Rn	222	202	211

Tabla (2.01.) Temperaturas de fusión y de evaporación de los nobles.

Arriba, en la presentación de los datos que aparecen en la *Tabla 2.01.* se dijo que las temperaturas de fusión, T_{fu}, y de evaporación, T_{ev}, se han medido cuando la presión es de una atmósfera, bueno, pues el *helio* no puede encontrarse en su fase sólida a esa presión y por ello no aparece ese dato. Ocurre que, si la presión es menor que $25\ atm.$ y la temperatura tan baja como se quiera, el helio siempre será líquido. Es decir, que a presiones $p < 25\ atm.$ es un líquido permanente.

alcalinos	**peso**	$T_{fu}(K)$	T_{ev}
Li	6.94	454	1615
Na	22.98	371	1156
K	39.09	336	1032
Rb	85.46	313	961
Cs	132.9	302	944

Tabla (2.02.) Temperaturas de fusión y de evaporación de los alcalinos.

halógenos	**peso**	$T_{fu}(K)$	T_{ev}
F	18.99	53.84	84.95
Cl	35.45	172.2	239.1
Br	79.90	265.9	332.2
I	126.9	387	458
At	210	575	610

Tabla (2.03.) Temperaturas de fusión y de evaporación de los halógenos.

Para cada familia de elementos, la variación en las temperaturas es creciente o decreciente, pero si comparamos elementos de pesos similares pero de familias diferentes, como las que se muestran en las *Tablas 2.02.* y *2.03.*, hay fuertes diferencias en sus temperaturas. Por ejemplo, los pesos similares, del flúor (18.99) y del sodio (22.98), que son los vecinos cercanos, a cada lado del neón con un peso de (20.17), no indican nada porque las temperaturas de fusión a una atmósfera de presión son notablemente diferentes.

También es posible formar familias de compuestos químicos y comparar sus regularidades. Por ejemplo, veamos los compuestos constituidos por carbón e hidrógeno. Un átomo de carbón y sus hidrógenos, dos átomos de carbón y sus hidrógenos, etc. Y resultan los datos de la *Tabla 2.04.*, para la temperatura de evaporación de unos pocos compuestos.

compuesto	**peso**	$T_{ev}(K)$
metano CH_4	16	109.15
etano C_2H_6	30.1	184.6
propano C_3H_8	44.1	228.7
butano C_4H_{10}	58.1	273.7
pentano C_5H_{12}	72.2	309
hexano C_6H_{14}	86.2	341

Tabla (2.04.) Temperaturas de evaporación para la cadena de carbonos.

Si ahora tomamos la estructura del metano y sustituimos al carbón por cada uno de los miembros de sus familia en la tabla periódica, entonces obtenemos la familia de compuestos que aparecen en la *Tabla 2.05.*

compuesto	**peso**	$T_{ev}(K)$
metano CH_4	16	109.15
silano SiH_4	32.1	161.4
germano GeH_4	76.6	184.2
estannano SnH_4	122.7	221.0

Tabla (2.05.) Temperaturas de evaporación de la familia del metano.

Y hasta ahora han aparecido cosas regulares, sin embargo al ver los datos de la familia de los halógenos y su unión con el hidrógeno encontraremos cosas extrañas como se observa en la *Tabla 2.06.*

compuesto	**peso**	$T_{ev}(K)$
HF	20	292.6
HCl	36.4	188.2
HBr	80.9	206.5
HI		127.9

Tabla (2.06.) $T_{ev}(K)$ *de la familia de los halógenos ligados con un hidrógeno.*

En los anteriores comportamientos de las familias y de los compuestos —*Tablas 2.01.* a *2.05.*— siempre observamos regularidades que en la última colección de compuestos —*Tabla 2.06.*— desaparecen, en particular con el ácido fluorhídrico, HF, que exhibe una alta temperatura de evaporación cuando se le compara con el resto de sus similares. Otra irregularidad más la apreciamos al considerar a la familia, vecina de los halógenos, y que inicia con el oxígeno y sus compuestos con el hidrógeno que aparecen en la *Tabla 2.07.*

compuesto	**peso**	$T_{ev}(K)$
H_2O	18	373.15
H_2S	34.1	213.5
H_2Se	81.0	231.7
H_2Te	129.6	271.0

Tabla (2.07.) $T_{ev}(K)$ *de la familia del oxígeno ligados con dos hidrógenos.*

Nuevamente observamos que afortunadamente el agua difiere del resto de sus demás similares como son: el ácido sulfhídrico H_2S, el ácido Selenhídrico H_2Se y el ácido telurhídrico H_2Te, porque la temperatura de evaporación es más alta de lo que debería ser.[52] Aún nos falta otra sustancia cuyo comportamiento también se desvía del comportamiento esperado de su propia familia y que aparece en la *Tabla 2.08.*

compuesto	**peso**	$T_{ev}(K)$
H_3N	17	372.2
H_3P	34	185.5
H_3As	78	218.0
H_3Sb	124.7	256.0

[52] Si el comportamiento del agua fuera regular entonces el agua en lugar de hervir a 100^oC a presión de una *atm*, tendría una temperatura de evaporación menor que $213.5\ K$, es decir menor que -60^oC a una *atm*.

Tabla (2.08.) $T_{ev}(K)$ *de la familia del nitrógeno ligados con tres hidrógenos.*

Esta otra sustancia es ahora vecina de la familia del oxígeno, se trata del nitrógeno que requiere de tres electrones, de tres hidrógenos, para formar el amoníaco. Vemos que el amoníaco tiene también una temperatura de evaporación más alta de lo esperado. Compare el comportamiento de los compuestos que aparecen en la *Tabla 2.08.*, el de la fosfamina H_3P, de la arsenamina H_3As y de la estibamina H_3Sb, que aumentan regularmente, en cambio el amoníaco empezó con una temperatura alta.

Lo anterior indica que debemos tener cuidado al comparar mecánicamente a las familias de la tabla periódica de los elementos y, a los compuestos que se derivan de ella. Y para entender la presencia de las excepciones necesitamos más información. De las *Tablas 2.06., 2.07.* y *2.08.*, vemos que estos tres compuestos: FH, H_2O y NH_3 tienen una temperatura de evaporación, a presión atmosférica, más alta de lo esperado. En las primeras cinco *Tablas* observamos regularidades y en las últimas tres notamos que hay excepciones; la naturaleza se encarga de decirnos que estos tres compuestos son algo especial, ya que están formados con los elementos más electronegativos de la tabla —los más ávidos de electrones— y el hidrógeno. Y como no es fácil arrancarle al hidrógeno su único electrón, lo único que consiguen estos electronegativos, es generar un dipolo eléctrico permanente muy intenso, redistribuyéndose la nube electrónica en la molécula. Y eso ocurre en la molécula de ácido fluorídrico, en el agua y en el amoniaco; en donde los hidrógenos participan *casi* desprendidos de su nube electrónica, por lo que la interacción polar eléctrica entre las moléculas es muy intensa. De manera que la fuerte desviación respecto del comportamiento esperado reside en su intenso dipolo eléctrico, responsable de las altas temperaturas de evaporación y también de sus arreglos cristalinos.

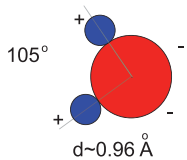


Fig.(2.35) Molécula de agua en donde se exhibe la disposición de las cargas y su tamaño molecular.

Los compuestos (HF, H_2O, NH_3), formados con los electronegativos del segundo período, cuyos familiares construidos con los elec-

tronegativos del tercer período: (HCl, H_2S, H_3P), no son lo suficientemente electronegativos para generar un dipolo eléctrico tan intenso, y el resto de los miembros de cada familia de compuestos ya son regulares.

Hasta ahora hemos observado que al menos tres sustancias poseen un comportamiento que se desvía de lo esperado y veremos que el agua seguirá sorprendiéndonos. Aún falta por estudiar otras propiedades relacionadas con las fases: sólida, líquida y gaseosa para poder tener un cuadro completo del comportamiento de las sustancias, ¿pero será realmente completo? Claro, en la tabla periódica también son vecinos el *fierro*, el *cobalto* y el *níquel* que responden magnéticamente. Muchos elementos son metales conductores pero ¿cuántos son superconductores? ¿cuáles elementos pueden ser superfluidos?

En resumen podemos decir que si las fuerzas dipolares eléctricas son esenciales para justificar la licuefacción de los gases, también las fuerzas dipolares magnéticas son esenciales si queremos justificar la transición entre ferromagnetos y paramagnetos. También es necesaria la introducción de otras fuerzas que nos permitan entender y justificar la aparición de otras nuevas fases, como lo es con los superconductores, de baja temperatura para los cuales a una cierta temperatura se hace dominante una interación atractiva entre electrones del metal, mediada por las deformaciones de la red del sólido en el que se mueven. Nuevamente estos modelos y sus consecuencias pertenecen a la mecánica estadística, pero mencionarlos e imaginarlos nos permite enriquecer la visión de la termodinámica.

§11. Fases de una sustancia pura

Ahora trataremos de visualizar gráficamente el comportamiento simultáneo de muchas sustancias y de algunas excepciones.

Recordemos que de una manera pictórica hemos buscado un **faro** en el espacio termodinámico de una sustancia y es una buena elección el punto crítico P_c determinado por los valores de las variables (T_c, p_c, v_c), cuando se trata de las fases líquido-vapor. En las figuras siguientes ese punto crítico está representado por un pequeño círculo. Pero también hemos visto que es posible que otras propiedades termodinámicas, las magnéticas, sean las que ahora caractericen a ese **faro**, y así requeriremos de otra colección de variables (T_c, H_c, M_c) para localizar ese estado termodinámico especial P_c, pero en sus propiedades magnéticas. Pero no todas las sustancias en la naturaleza tienen propiedades magnéticas, hemos dicho que son el fierro, el níquel y el cobalto, pero no hay más, bueno, hay unas pocas más. En cambio todas las sustancias en la naturaleza se

licúan; hay una única sustancia que puede tener dos fases líquidas diferentes, el helio. Y todas las demás tienen una sóla fase líquida, y los líquidos se parecen, y cuando se evaporan están en su fase gaseosa y todos los gases se parecen. Y cuando líquido y vapor coexisten, esa región termodinámica de coexistencia termina, teniendo como la temperatura más alta de coexistencia a T_c, con un valor para cada sustancia.[53] Y también un líquido o un gas puede hacer una transición a un sólido y puede haber regiones asociadas a un tipo de sólido y regiones para otro tipo de sólido, y también habrá regiones de coexistencia entre sólidos diferentes, que tienen estructuras cristalinas diferentes. Pero regresemos al punto crítico asociado a la región líquido-vapor, es muy importante porque toda sustancia lo tiene y porque el líquido que coexiste con su vapor, es único.

Por ejemplo, si nuevamente agrupamos a las sustancias en las familias de la tabla periódica de los elementos y colocamos en primer lugar a los nobles, sus valores críticos son los que aparecen en la *Tabla 2.09*.

elemento	$peso(g/mol)$	$T_c(K)$	$p_c(atm)$
He^3	3	3.309	1.124
He^4	4.00	5.1889	2.26
Ne	20.17	44.5	26
Ar	39.94	150.72	47.99
Kr	83.80	209.4	54.23
Xe	131.2	289.73	57.58

Tabla (2.09.) Temperaturas y presiones críticas de la familia de los nobles.

Con la anterior tabla podemos ver que la temperatura crítica T_c va en aumento con el peso, para el helio es la más baja. Los datos para los halógenos aparecen en la*Tabla 2.10.*

elemento	$peso(g/mol)$	$T_c(K)$	$p_c(atm)$
$F(F_2)$	37.99	144.3	51.42
$Cl(Cl_2)$	70	416.9	78.65
$Br(Br_2)$	79.90	588	101.5
$I(I_2)$	126.9	819	116

Tabla (2.10.) Temperaturas y presiones críticas de la familia de los halógenos.

Como tenemos estos datos podemos usar las ecuaciones (2.21):

$$a = 3p_c v_c^2, \quad b = \frac{v_c}{3}, \quad T_c = \frac{8p_c v_c}{3R},$$

[53] Hemos dicho que es también como su huella digital, del elemento o del compuesto químico, como lo es el espectro de frecuencias del átomo o de la molécula.

para expresar a las dos constantes de van der Waals (a, b) en términos de (p_c, T_c) eliminando de ellas al volumen crítico:

$$v_c = \frac{3RT_c}{8p_c}.$$

Resultando:

$$a = \frac{27}{64}\,\frac{R^2T_c^2}{p_c}, \quad b = \frac{RT_c}{8p_c}, \tag{2.37}$$

y necesitamos tener también el valor de la constante universal de los gases, R, en términos de las atmósferas:

$$R = 82.06\ \frac{cm^3\ atm}{mol\ kelvin}.$$

Con ayuda de las ec.(2.37) podemos evaluar las constantes críticas de las dos familias: nobles y halógenos y así se ha hecho en las siguientes dos tablas: la *11.* y la *12.*

elemento	**peso**	$a(10^6 atm\ cm^6/mol^2)$	$b(cm^3/mol)$
He^3	3	0.027674	30.19
He^4	4.00	0.033844	23.55
Ne	20.17	0.220142	17.74
Ar	39.94	1.34474	32.21
Kr	83.80	2.297	39.60
Xe	131.2	4.14154	51.61

Tabla (2.11.) Constantes de van der Waals (a, b) *para los nobles.*

elemento	**peso**(g/mol)	$a(10^6 atm\ cm^6/mol^2)$	$b(cm^3/mol)$
$F(F_2)$	37.99	1.1504	28.78
$Cl(Cl_2)$	70	6.27786	54.37
$Br(Br_2)$	79.90	9.67688	59.42
$I(I_2)$	126.9	16.4269	72.42

Tabla (2.12.) Constantes de van der Waals (a, b) *para los halógenos.*

A continuación veremos que no sólo es de interés la localización del punto crítico, hay muchos otros aspectos de algunas sustancias que pueden ser inesperados y por ello nos interesa ver en primer término el comportamiento regular, es decir, el comportamiento que muestran la mayoría de las sustancias, éste se exhibe en la *Fig.(2.36a)* en 3D, y en una proyección de ella en 2D que es la *Fig.(2.36b)*.

En la *Fig.(2.36a)* hemos marcado seis puntos, el punto crítico P_c, dos puntos conectados por una linea de presión constante que son los dos estados en donde coexisten dos fases: sol-liq, a la temperatura de fusión T_{fu}. Dos puntos más conectados por una línea de

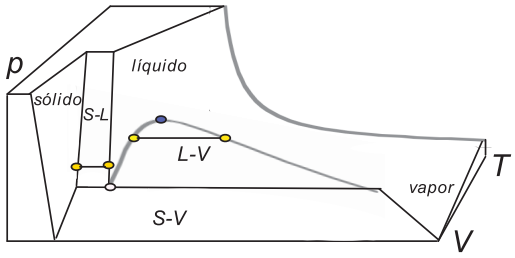


Fig.(2.36a) Este es el tipo de superficie, (p, v, T), que satisface la mayoría de las sustancias puras.

presión constante que son los estados en donde coexisten dos fases: liq-vap, a la temperatura de ebullición o evaporación T_{ev}. También note que $T_{fu} < T_{ev}$ y que entre esos estados de coexistencia existen otros estados intermedios a temperatura T, tal que $T_{fu} < T < T_{ev}$, y con la misma presión, en donde sólo existe una fase: el líquido. Y finalmente el último punto marcado es el punto triple P_t, que es el punto final de la coexistencia sol-liq y liq-vap y en donde se inicia la coexistencia sol-vap, la región de sublimación. En ese punto triple pueden coexistir las tres fases: sol-liq-vap.

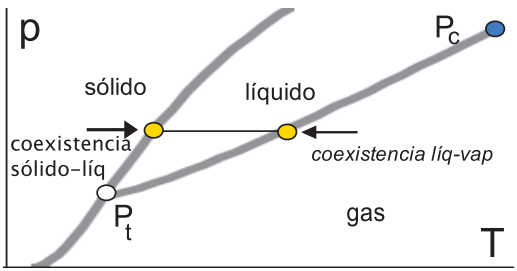


Fig.(2.36b) Las líneas son proyecciones de las superficies de coexistencia de fases de la Fig.(2.36a), la banda de coexistencia sólido-líquido y la lengua de coexistencia líquido-vapor, que termina a la temperatura crítica.

Para la clase de superficie 3D dada por la *Fig.(2.36a)*, vemos que al fijar un valor de la presión por encima de la presión triple, como se ha hecho, el punto triple se encuentra a una temperatura menor, $T_t < T_{fu}$, es decir que la pendiente de esa superficie, que parece una banda, en donde coexiste el sólido y el líquido tiene una pendiente

hacia dentro, positiva.

Un caso particularmente extremo, es el comportamiento del carbón puro —en ausencia de oxígeno— que se ilustra en la *Fig.(2.37)*, en donde se señalan sus dos fases sólidas: el diamante y el grafito, su líquido y su vapor.

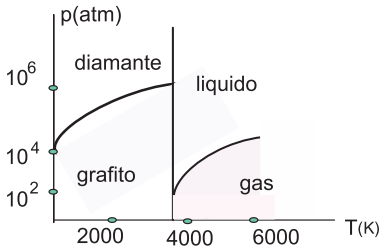


Fig.(2.37) Para el caso del carbón las temperaturas y presiones en las que se tiene coexistencia de fases son muy extremas. Podemos apreciar que el diamante no puede encontrarse a presión de una atmósfera, sin embargo se vende, pero se encuentra en estado metaestable.

Para la mayoría de las sustancias, la inclinación de las líneas de coexistencia es tal, que las pendientes son positivas, en cambio para el agua la coexistencia del hielo-I con su líquido, tiene una inclinación hacia fuera de la página, como se ilustra en la *Fig.(2.38a)*

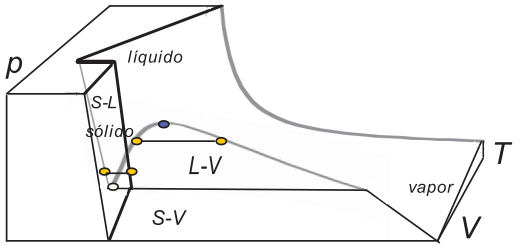


Fig.(2.38a) Superficie termodinámica (p, v, T) del agua, con todas sus características diferentes que han hecho posible la vida como la conocemos.

En la *Fig.(2.38b)* se aprecia la inclinación negativa de la región de coexistencia sólido-líquido y eso obliga a que el punto triple se encuentra a una temperatura intermedia, es decir que $T_{fu} < T_t < T_{ev}$,

y existe una fuerte diferencia de presiones y por ello la pendiente es muy alta. Sabemos que para el agua el punto triple está localizado a una temperatura en *centígrados* de 0.01^oC, o la temperatura en el punto triple en *kelvins* y la presión en *atmósferas* es:

$$P_t = (T_t, p_t) = (273.16\ K, 0.0060263\ atm).$$

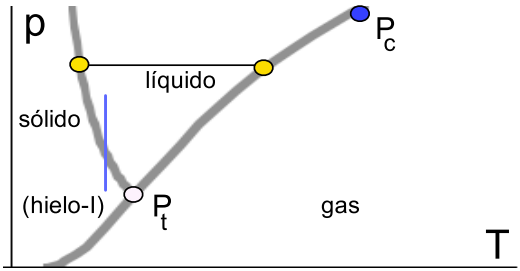


Fig.(2.38b) Región (p, T) de las fases Liíquido-hielo-I y vapor del agua.

Y las temperaturas de fusión y evaporación a una atmósfera de presión son:

$$(T_{fu}, T_{ev}) = (0^oC, 100^oC) = (273.15\ K, 373.15\ K).$$

Estas gráficas tienen más información que es necesario visualizar, por ejemplo en la *Fig.(2.38b)* se ha dibujado una línea vertical, que va del sólido al líquido al aumentar la presión a temperatura constante, porque si tenemos un trozo de hielo y lo sometemos a presión, podemos licuar al sólido sin que cambie su temperatura. Esto sólo pasa con el agua y por ello se deslizan los glaciares. Otro aspecto que se ve de la *Fig.(2.38a)* es que la región de coexistencia sólido-líquido, la superficie que es como una banda, *ve* hacia adentro de la página para señalar que el volumen ocupado por una masa dada de sólido es mayor que el volumen de la misma masa de líquido, es decir $v_{sol} > v_{liq}$. Que se puede decir de otra forma: el hielo-I flota sobre su propio líquido, ya que la densidad del hielo-I es menor que la del agua. Y por ello este planeta mantiene una establidad térmica que nos protege, ya que el hielo al flotar se transforma en un aislante del océano e impide que durante los inviernos, en cada hemisfério, los ríos, los lagos y los mares, se congelen hasta el fondo.

Observaremos ahora otra propiedad de los elementos en la tabla periódica y que es la energía necesaria para ionizar una vez al átomo. Nuevamente los datos están por familias:

nobles	1^a *ionización*(ev)
He	24.58
Ne	21.56
Ar	15.75
Kr	13.99
Xe	12.12

Tabla (2.13.) Energía de la primera ionización para los nobles.

halógenos	1^a *ionización*(ev)
F	17.42
Cl	12.96
Br	11.81
I	10.45

Tabla (2.14.) Energía de la primera ionización para los halógenos.

alcalinos	1^a *ionización*(ev)
Li	5.39
Na	5.139
K	4.34
Rb	4.177
Cs	3.89

Tabla (2.15.) Energía de la primera ionización para los alcalinos.

Ahora veamos qué pasa con el helio-4.[54] Debido a que es un átomo que cierra su capa electrónica y tiene una alta energía de ionización, entonces: interacciona muy débilmente, no es ávido de electrones ni está dispuesto a ceder los que tiene, es esféricamente simétrico como todos los nobles. Y por todo lo anterior, se esperaba que tuviera el comportamiento más simple y elemental, pero no, resulta que como es un *bosón*, empezaron a observarse muchos nuevos fenómenos inesperados.

Además, hay un átomo de helio más ligero, y es también estable. El isótopo[55] helio-3 que también exhibe un comportamiento singular pero diferente al del helio-4. El helio-3 es un fermión y el helio-4, como ya se dijo, un bosón. Como se ve de la tabla de constantes de van der Waals, el punto crítico del helio-3 es el más bajo de las sustancias puras, después sigue el helio-4. Y ambos comparten el hecho de que por más baja que sea su temperatura nunca licúan, a menos que se le imponga una presión de 25 *atmósferas* al helio-4 y más de 30 *atmósferas* al helio-3.

[54] $\eta\lambda\iota o\varsigma$, (sol) que suena a helio.

[55] Isótopo: $\iota\sigma o\varsigma$, isos, significa igual y $\tau o\pi o\varsigma$ topos, lugar. Y los isótopos tienen el mismo lugar en la tabla periódica de los elementos, aunque masas diferentes.

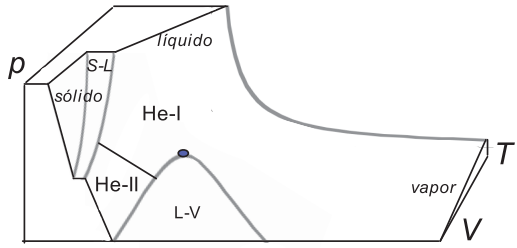


Fig.(2.39a) Superficie termodinámica (p, v, T) del helio, con todas sus características diferentes que lo hacen un líquido permanente a presiones menores a 25 atm, en donde también se muestra la región en donde es superfluido, He-II, y donde es un fluido normal, viscoso, llamado Helio-I, separados por una línea llamada línea λ.

Por otro lado para el helio-4, hay una línea en la región asociada a la fase líquida, que se llama la línea-λ que separa dos clases radicalmente diferentes de líquidos: en una región se tiene un líquido normal y en la otra un superfluido.[56] Pero como nuestro interés en este texto es sobre el aspecto termodinámico y no el hidrodinámico, haremos más énfasis en lo que ocurre con el helio térmicamente.[57] Sabemos que su comportamiento está sintetizado en la superficie termodinámica, como lo fue también para las otras sustancias, así que veamos. En la Fig.(2.39b) la línea $\overline{P_{\lambda_1} P_{\lambda_2}}$, la línea-$\lambda$, es frontera de dos fases. En el momento de cruzar la línea, térmicamente hay diferentes respuestas, por ejemplo en el coeficiente de expansión térmico β, hay un cambio en la densidad del helio. En la región en donde se dice que es superfluido el menisco es tan sutil que fue difícil de reconocer el estado líquido, tan sutil que tan sólo de iluminarlo para observarlo, la evaporación se intensifica. Y además responde a gran escala, pues reconoce la presencia del campo gravitacional y se derrama del recipiente para buscar el mínimo del potencial. Y muchas más cosas.

[56] P. Kapitza recibió el premio Nobel, en el año 1978, por sus técnicas a bajas temperaturas y el descubrimiento de la superfluidez en el helio-4. Este premio lo recibe en el momento en que investiga los plasmas: gases ionizados a millones de grados, justo el otro extremo de temperaturas muy altas. El premio lo compartió con Arno Penzias y Robert W. Wilson que detectaron la radiación térmica de fondo del universo en 1964.

[57] En 1908 K. Onnes fue el primero en licuarlo — para enfriar metales — y notó cosas extrañas en él que no reportó. Después en 1928 Keesom, descubrió una peculiar transición de fase a 2.2 K y en 1938 Kapitza, en Moscú, descubrió la superfluidez.

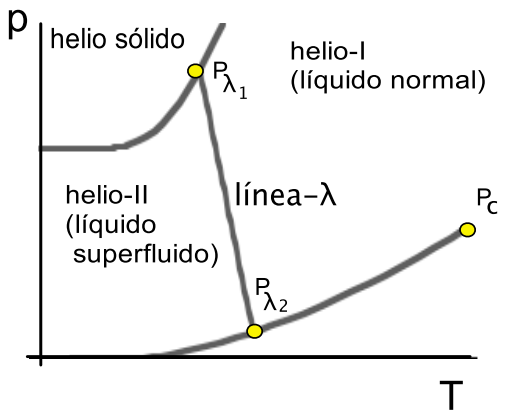


Fig.(2.39b) Proyección (p,T) de la superficie termodinámica (p,v,T) del helio, obtenida de la Fig.(2.39a).

Se puede cruzar la línea-λ entre los siguientes intervalos de temperatura y de presión

$$(T_{\lambda_1} = 1.76\ K, T_{\lambda_2} = 2.17\ K)\,,$$

$$(p_{\lambda_1} = 29.7\ atm, p_{\lambda_2} = 0.05\ atm)\,.$$

Los puntos P_{λ_i} son puntos triples porque no sólo son extremos de la línea λ sino que además se encuentran sobre la región de coexistencia: líq-sol y líq-vapor.

Piotr Leonídovich Kapitza, diseñando experimentos y dispositivos experimentales bellos, descubrió la superfluidez.

Cuando $T \to 0$, al final de la curva de coexistencia sólido-líquido, esta se intersecta con el eje-p perpendicularmente, esta observación

experimental implica consistencia con la tercera ley de la termodinámica. Otra observación experimental es en relación con la forma de la curva de coexistencia sólido-líquido pero en la vecindad de T_{λ_1}, y que junto con el comportamiento de β, ambas implican que a bajas temperaturas, el helio debe ser líquido y no sólido. Es decir que el sólido es más energético que el líquido.[58]

La naturaleza se encarga de sorprendernos a muy bajas temperaturas, a muy altas temperaturas, a cualquier temperatura.

Problemas

2.1. Considere un gas ideal en el interior de un recipiente de volumen V. Que contiene n moles de una sola especie química, a la presión p y a la temperatura T; uniformes en todo el recipiente. Por ser el gas ideal, las variables satisfacen la relación $p = nRT/V$. Supongamos que el volumen V es subdividido en m particiones y las variables termodinámicas asociadas a la partición *i* son (p, T, V_i, n_i). La partición *i* tiene un volumen V_i, en general diferentes entre sí, pero tales que suman el volumen total:

$$V = \sum_{i=1}^{m} V_i.$$

Cada partición en su interior contiene diferentes números de moles. De igual manera el número total de moles es la suma de las partes:

$$n = \sum_{i=1}^{m} n_i.$$

Si se eliminan las particiones es claro que no pasará nada, la temperatura y la presión serán las mismas.

Consideremos ahora un recipiente dividido en m particiones y en donde cada una de ellas encierra a una especie química diferente. En la partición i, que encierra a la especie química i, las variables termodinámicas tienen el valor (p_i, T, V_i, n_i). Si las particiones son súbitamente removidas se iniciará un proceso de difusión entre las diferentes especies químicas, no reaccionantes. Si esperamos a que el sistema llegue al estado en el que cada punto tiene la misma composición, un sistema homogéneo, y si la temperatura en todo momento ha sido la misma, determine:
i) las presión inicial, antes de la difusión, en la partición *i*.
ii) la presión final del sistema homogéneo, multicomponente, que es la ley de Dalton. (*Max Planck,Thermodynamics*, §16, §17, §18, §19)

[58] En el inciso §51 sección B, se discute este punto.

2.2. Para un gas a baja densidad el desarrollo del *virial* a primer orden es:

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + B(T)\frac{n}{V}.$$

Obtenga los coeficientes de expansión térmica, isobárica, β, de compresibilidad isotérmica, κ_T. Discuta el resultado comparado con el comportamiento ideal.

2.3. A una determinada temperatura T_c y una presión p_c la diferencia entre los volúmenes específicos del líquido y del vapor es cero, esto es $v_v = v_l = v_c$. A dicho estado de la sustancia se le denomina crítico y ese estado termodinámico dado por los valores (p_c, v_c, T_c), determinan la localización del llamado punto crítico, P_c.

Exprese a $(p_c,\ v_c$ y $T_c)$ en términos de las constantes (a,b) del gas de van der Waals. i) como se indica en el texto. ii) imponiendo la condición de que en P_c la isoterma crítica exhibe un punto de inflexión, en donde se satisfacen las condiciones:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0.$$

2.4. Determine la localización del punto crítico generado por la ecuación de Dieterici:

$$p = \frac{RT}{(v-b)} \exp\left(-\frac{a}{RTv}\right).$$

i) ¿Cuál de los métodos del problema anterior podrá emplear para determinarlo?
ii) Evalúe el factor de compresibilidad, $Z = pv/RT$, en el punto crítico y compare con la Z de van der Waals.
iii) Muestre que para densidades bajas la ecuación de Dieterici se reduce a la de van der Waals.

2.5. Determine la localización del punto crítico generado por la ecuación de Dieterici:

$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^{5/2}},$$

y obtenga el valor de Z en P_c.

2.6. Usando la ecuación de van der Waals determine los coeficientes, A_i y B_i, del desarrollo del *virial* en las dos formas propuestas:

$$pv = RT\left\{1 + \frac{A_2}{v} + \frac{A_3}{v^2} + ...\right\}, \qquad (I)$$

$$pv = RT\left\{1 + B_2 p + B_3 p^2 + ...\right\}. \qquad (II)$$

Discuta la estructura del coeficiente A_2 y determine el valor de la temperatura para la cual es cero, (punto de Boyle).
Haciendo uso del desarrollo:

$$\frac{1}{(1-x)} = \sum_{n=0} x^n,$$

en la ecuación de van der Waals, obtenga los coeficientes A_i.
Conocida la ecuación (I), al sustituirla en (II), por consistencia se establece una colección de ecuaciones que relacionan los coeficientes B_i en términos de los coeficientes A_i.

Esto es, muestre que:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + (RTb - a)\,(\frac{1}{RT})^2 p + \left(2ab - \frac{a^2}{RT}\right)(\frac{1}{RT})^3 p^2 +$$

$$+ \left(\frac{6a^2 b}{RT} - \frac{3a^3}{(RT)^2} - 3ab^2\right)(\frac{1}{RT})^4 p^3 + ...$$

2.7. Sea un gas hipotético cuyas susceptibilidades son:

$$\beta = \frac{nR}{pV},\ \kappa_T = \frac{a}{V} + f\,(p)\,,$$

en donde n y a son constantes.
i) Como la información no es completa, utilice el problema **1.5** para determinar $f(p)$.
ii) Ya que hemos obtenido a β y κ_T, ambas como funcin de (p, V), obtenga la ecuación de estado térmica $T = T(p, V)$.
iii) de ii) obtenga $p = p(T, V)$.
iv) Con lo anterior obtenga que:

$$\frac{pV}{nRT} = 1 - \frac{a}{2nRT} p^2,$$

y grafique en la ordenada a pV/nRT, y en la abcisa a la presión p. Note que es necesario tomar varios valores de T.
v) Suponga que, a manera de error y prueba, agregamos otro término al resultado del inciso iv), por ejemplo:

$$\frac{pV}{nRT} = 1 - \frac{a}{2nRT} p^2 + \frac{b}{4(nRT)^2} p^4,$$

grafique para varias isotermas y observe que el resultado es parecido al de la *Fig.(2.40)*.

En donde, es claro que, las tres curvas que cortan al eje de las abcisas corresponden a tres isotermas del polinomio cuadrático y

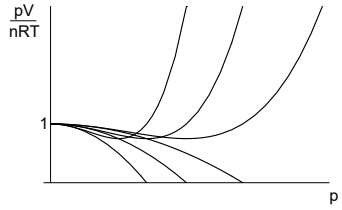


Fig.(2.40) Gráfica de la razón pV/nRT del polinómio cuártico en la presión p del problema **2.7**.

las curvas que divergen, al cuártico. Las curvas tienen un gran parecido con las curvas experimentales de los gases reales que se muestran en la *Fig.(2.2)*.

2.8. Dibuje una isoterma de van der Waals para una temperatura $T < T_c$, en el espacio (p, v).
i) Obtenga la ecuación de la espinodal para la ecuación de van der Waals, imponiendo directamente la condición:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0.$$

ii) De la ecuación de estado de van der Waals, muestre que el coeficiente de compresibilidad isotérmica, κ_T, y el coeficiente de expansión térmico isobárico β, son:

$$\kappa_T = \frac{(v-b)/v}{[p - a(v-2b)/v^3]} = \frac{(v-b)^2}{Rv}\,\frac{1}{[T - 2a(v-b)^2/Rv^3]},$$

$$\beta = \frac{(v-b)/v}{[T - 2a(v-b)^2/Rv^3]}.$$

2.9. Por simplicidad, considere un gas ideal y construya el siguiente ciclo. El estado inicial lo denotaremos por **a** y las variables termodinámicas toman el valor $(p_{\mathbf{a}}, v_{\mathbf{a}}, T_{\mathbf{a}})$. Se aumenta la temperatura a volumen constante hasta el estado $(p_{\mathbf{b}}, v_{\mathbf{b}} = v_{\mathbf{a}}, T_{\mathbf{b}})$
i) Muestre que:

$$p_{\mathbf{b}} = \frac{T_{\mathbf{b}}}{T_{\mathbf{a}}} p_{\mathbf{a}}.$$

Si se produce desde **b** una expansión isotérmica, la presión disminuye hasta en **c** en donde la presión tiene el valor original. En **c** tenemos $(p_{\mathbf{c}} = p_{\mathbf{a}}, v_{\mathbf{c}}, T_{\mathbf{c}} = T_{\mathbf{b}})$
ii) Muestre que:

$$v_{\mathbf{c}} = \frac{T_{\mathbf{b}}}{T_{\mathbf{a}}} v_{\mathbf{a}}.$$

Finalmente, si se disminuye el volumen a presión constante hasta recuperar el volumen original, el estado final **d** coincide con el estado inicial **a**. Hemos construido un ciclo.
iii) Construya el diagrama de este ciclo, en el espacio termodinámico (p, v).
iv) Construya el diagrama de este ciclo en el espacio termodinámico (p, T).
v) Haga una discusión de la clase de dispositivos experimentales que son necesarios para la realización de los procesos indicados, de una manera controlada.

El amor perfecto existe sin demostraciones.
Chuang Tse.

Capítulo tres
Primera Ley

"...calor, fuerza viva y atracción a través del espacio (a lo cual yo añadiría también la luz si ello fuera adaptable al plan de la presente conferencia) son mutuamente transformables. En estas transformaciones nada se pierde".

Conferencia popular en una iglesia, (1847).

James Prescott Joule.

De las implicaciones de la ley cero, obtenidas en los capítulos anteriores, tenemos un claro ejemplo del tipo de predicciones que hace la termodinámica. La ley cero nos permitió afirmar que para todo sistema termodinámico debe existir una nueva variable, la temperatura empírica, que nos dice cuándo el sistema se encuentra en equilibrio térmico con los alrededores. También, nos hizo ver que para todo sistema termodinámico debe existir la **ecuación de estado térmica**, *función de la temperatura y de otras variables termodinámicas, y de su existencia se definieron algunas de las susceptibilidades del sistema, como β y κ_T, que el experimental puede medir directamente. Se estableció también, a través de la regla cíclica, que no todas las susceptibilidades son independientes.*

Y ahora que iniciamos el estudio de las diversas formas de interaccionar con el sistema termodinámico veremos que, la primera ley nos obliga a suponer la existencia de una nueva variable de estado, la energía interna U, y también la existencia de otra ecuación de estado, **la ecuación de estado calórica** *—que como la anterior es función de la temperatura y de otras variables termodinámicas— con la que po-*

dremos establecer relaciones entre nuevas propiedades de respuesta, sensibilidad o inercia, ante perturbaciones térmicas, como son las capacidades térmicas y los calores latentes en las transiciones de fase, etc..

Y de la misma manera en que ocurrió con la ecuación de estado térmica, así ocurre con la ecuación de estado calórica: no es posible determinar completamente la dependencia funcional con argumentos puramente termodinámicos, es necesario hacer modelos o capturar información experimental sobre las sustancias reales. Entonces, al describir a los sistemas desde el punto de vista termodinámico, es necesario disponer de información experimental del sistema particular que nos interesa y emplear las leyes generales de la termodinámica. Por ello se dice que la termodinámica es una teoría fenomenológica y que sus implicaciones resultan independientes de cualquier concepción particular de la naturaleza microscópica del sistema.

§12. Ecuación de estado calórica

La primera ley de la termodinámica es simplemente la ley de conservación de la energía aplicada a un sistema macroscópico en equilibrio.

Joseph Black (1728-1799), químico y médico escocés, estudió la naturaleza del fuego y el calor, como algo que podía pasar a través de recipientes, estableció la capacidad térmica o calor específico de diferentes materiales. Midió la cantidad de "materia de calor" necesaria para subir la temperatura de un material. Observó que masas iguales de diferentes materiales calentados a la misma temperatura contienen diferentes cantidades de **materia de calor**, *esto implicó el concepto de capacidad térmica, o calor específico de diferentes materiales. A la "materia del calor" de Black, Lavoisier le llamó* **calórico**. *Se pensó que se trataba de un fluido, pero era imponerable como la luz. Para Lavoisier, químico, le pareció que el calor resultaba de la combinación química del oxígeno en el fuego. Benjamin Thompson, norteamericano, pero Conde de Rumfort de Baviera por sus servicios a Maximiliano, en 1796 midió el calor entregado por un cañón al ser perforado con taladro, y mostró que de una cantidad limitada de sustancia podía producir una cantidad ilimitada de calor: el calor era resultado del movimiento, no es una sustancia. Robert Mayer (1814-1887), médico, en 1842 estimó el equivalente mecánico del calor y escribía "En la locomotora, el calor es destilado en la caldera, se convierte en trabajo mecánico en las ruedas en movimiento y, por último es condensado de nuevo en calor en los ejes, en las zapatas de los frenos y en los rieles." Poco después James Prescott Joule (1818-1889), físico de Manchester y discípulo de Dalton, estudió primero la eficiencia de los motores eléctricos y la disipación de calor en una resistencia eléctrica, por el paso de una corriente, y en 1847 midió el equivalente*

mecánico del calor, midiendo el cambio de temperatura producido por la fricción. Para ello empleó un dispositivo mecánico de paletas rotatorias inmersas en un fluido. Las paletas giran por la acción de un peso al caer. De esta manera probó, al igual que el Conde de Rumfort, que el calor es producido por el movimiento y la fricción. Helmholtz (1821-1894) que era fisiólogo y físico, en 1847 llegó a la misma conclusión que Joule: el calor y el trabajo eran intercambiables en proporción fija.

Para establecer esta ley en el contexto de la termodinámica consideremos a un sistema compuesto aislado, que consta del sistema de interés, **S**, y de una colección **R** de sistemas o dispositivos que son los alrededores que el experimental emplea para manipular controladamente al sistema de interés **S**. Entonces en el *universo termodinámico*, $\mathbf{S} \bigcup \mathbf{R}$, la energía es constante.

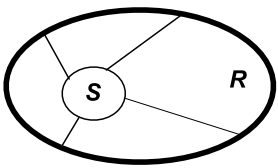


Fig.(3.1) El sistema compuesto está aislado. En su interior se encuentra el sistema de interés, **S** *y todos aquellos elementos necesarios para manipularlo, baños térmicos, atmósferas, válvulas, etc. que se han denotado por* **R**.

Si el experimental quiere modificar controladamente el estado del sistema **S**, cambiando la temperatura o el volumen, o ambos, es de esperar que la energía del sistema se modifique a costa de la energía de los alrededores **R**. Podrá ocurrir una **redistribución controlada** de la energía del sistema compuesto manipulando adecuadamente sus partes, aunque también podrá ocurrir una **redistribución no controlada** por el experimental. La manera y la dirección en la que ocurre, nos lo dirá la *segunda ley de la termodinámica* en el próximo capítulo.

El sistema **S** cambiará el valor de su energía sólo cuando la intercambie con sus alrededores **R**, pero antes de visualizar la manera como se realiza este intercambio de energía, es necesario notar que la energía *total* de un sistema puede contener varias contribuciones. Por un lado tenemos una energía asociada a la situación global del sistema, por ejemplo, la energía cinética de translación y la energía potencial del sistema macroscópico como un todo.[59]

[59]Mil litros de agua a 100 metros de altura en un campo gravitacional proporciona parte de la energía, que finalmente, nos entrega un generador de corriente

Por otro lado, tenemos un remanente de energía que la podemos asociar al contenido intrínseco y que está en relación con la energía cinética de translación, de rotación y de vibración de las moléculas y también a su energía potencial de interacción mutua y con los campos externos. En este momento hemos hecho un modelo o imagen microscópica de los constituyentes del sistema sólo para justificar y hacer evidente la existencia de la **energía interna**,[60] pero en el contexto de la termodinámica esto es innecesario. La definición operacional del cambio en la energía interna debe ser tal que nos permita medirla macroscópicamente, independientemente de cualquier modelo microscópico que tengamos en mente.

La energía interna U de un sistema en equilibrio es otro más de los llamados parámetros internos del sistema, b_i, y debe depender de los parámetros externos, a_i, y de la temperatura T, que controla el experimental. Esto es:

$$U = U\left(T, \mathbf{a}_1, ...\mathbf{a}_i\right). \tag{3.1}$$

A la ecuación (3.1) le llamaremos **ecuación de estado calórica**. Cuando la dependencia de U con T es tal que un aumento de temperatura produce un aumento de U, la energía interna es una función monótona creciente de T, diremos que el sistema es *ordinario*. Esto ocurre en la mayoría de los casos, pero existe otra clase de sistemas para los cuales al incrementarse la temperatura, la energía interna tiende asintóticamente a un valor límite finito, la energía está acotada, estos sistemas son *no ordinarios* y los discutiremos brevemente en otro capítulo.

A nivel macroscópico, termodinámico, hay dos diferentes modos de transferir energía al sistema y modificar el valor de su energía interna. El sistema puede ser manipulado por medio de los alrededores, de tal manera que al variar los parámetros externos se transfiere energía al sistema, a este modo de transferir energía le llamaremos **trabajo mecánico**, W. Al modo no mecánico de transferir energía al sistema, sin variación de los parámetros externos, le llamaremos **calor**, Q. Ahora daremos la forma matemática a estos intercambios de energía.

Supongamos que el sistema se encuentra inicialmente en un estado que denotaremos con (i), y por la realización de una cierta clase de proceso, el sistema llega a un estado final que denotaremos con (f). Entonces el cambio en la energía interna del sistema entre

eléctrica de una hidroeléctrica.

[60] De hecho R. Clausius, después de Demócrito y pasados varios milenios, con este modelo en mente realizó cálculos probabilísticos y con ello construyó la teoría cinética de los gases, desechó la idea del *calórico* y por ello consiguió la formulación correcta de la segunda ley.

los estados final e inicial es:

$$\Delta U = U_f - U_i = Q - W. \tag{3.2}$$

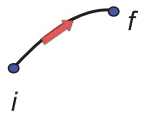


Fig.(3.2a) Un sistema se encuentra inicialmente en el estado **i** *y se inicia un proceso cuasiestático que termina en el estado final* **f**. *Durante el proceso intercambió energía con los alrededores.*

Diremos que si $Q > 0$ el sistema recibe calor Q de los alrededores, pues así resultará un incremento positivo en la energía interna; en tanto que si el sistema efectúa trabajo sobre los alrededores diremos que $W > 0$, y con el signo menos, en la ecuación (3.2), se implicará un decremento en la energía interna U.

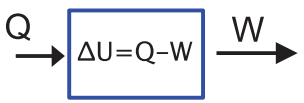


Fig.(3.2b) Durante la transición controlada desde el estado incial **i** *hasta el estado final* **f**, *el balance de energía implica que* $\Delta U = Q - W$.

Es necesario insistir en que aunque el trabajo, W, y el calor, Q, tienen los dos unidades de energía, representan dos métodos diferentes de intercambiarla y que la determinación de cada una de ellas, requiere de la determinación precisa del proceso.

La ecuación (3.2) es una ley de conservación y las tres cantidades ΔU, Q y W deberán satisfacerla, por lo que usualmente es necesario determinar sólo dos de ellas. Note que el signo Δ al frente de U implica la diferencia entre los valores de la energía entre los dos estados, inicial y final: $\Delta U = U_f - U_i$. El símbolo Δ puede aplicarse únicamente a funciones de estado y el valor de ΔU depende sólo de los estados inicial y final y no de la trayectoria o del proceso que los conecta. Sin embargo, Q y W no son funciones, sino que

dependen de la trayectoria, dependen del proceso termodinámico que conecta a los estados inicial y final. En general, tendremos valores diferentes, de Q y W, para procesos diferentes aunque unan a los mismos estados (i) y (f), pero eso sí, con un mismo valor para la ΔU. Si ahora los estados (i) y (f) están infinitesimalmente cerca entonces en lugar de la ecuación (3.2), tendremos:

$$dU = \delta Q - \delta W. \tag{3.3}$$

En donde el significado físico de las cantidades involucradas en (3.3) es análogo al de la expresión (3.2), pero dU es la diferencial exacta de U, cuya integral definida es:

$$\int_i^f dU = U_f - U_i,$$

que debe ser independiente de la trayectoria que conecte a los estados (i) y (f), y que pueden ser la trayectoria (*a*), o la trayectoria (*b*). En cambio δQ y δW son sólo cantidades infinitesimales, no son diferenciales exactas, ya que su valor depende de la trayectoria que conecta a los estados inicial y final. Esto es:

$$\int_{i,(a)}^f \delta Q \neq \int_{i,(b)}^f \delta Q,$$

para la interacción térmica δQ, y:

$$\int_{i,(a)}^f \delta W \neq \int_{i,(b)}^f \delta W,$$

para la interacción mecánica δW. En donde (*a*) y (*b*) son dos trayectorias diferentes que llevan de (i) a (f), como indica la *Fig.(3.3)*.

Si se invierte el sentido de la trayctoria (*b*) es posible hacer un proceso cerrado de (i) a (f), por (*a*) y de regreso de (f) a (i), por la trayectoria $-$(*b*). Aplicando este proceso cíclico a la ecuación (3.3) vemos que:

$$\oint dU = \oint \delta Q - \oint \delta W,$$

pero, dado que U es una variable de estado,

$$\oint dU = 0.$$

Consecuentemente, las cantidades totales de calor y de trabajo intercambiadas entre el sistema y los alrededores satisfacen la igualdad:

$$Q_{tot} = W_{tot},$$

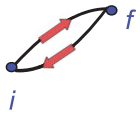


Fig.(3.3) Puede hacerse la transición controlada desde el estado incial **i** *hasta el estado final* **f** *siguiendo una trayectoria en el espacio termodinámico y puede hacerse la trayectoria de regreso de* **f** *a* **i** *por otro camino, de manera de hacer un ciclo cerrado. Esta trayectoria es la que sigue el sistema controlado por los alrededores.*

en donde

$$Q_{tot} = \oint \delta Q,$$

y:

$$W_{tot} = \oint \delta W.$$

Finalmente, para concluir este inciso, introduciremos una nueva pared que aisla térmicamente al sistema de los alrededores: la pared adiabática. Ya hemos mencionado que si un sistema no intercambia energía con los alrededores, se dice que es un sistema **aislado**. Ahora que hemos introducido los dos modos de interaccionar con el sistema: el modo mecánico por la realización de trabajo W, y el modo térmico Q, por ello tenemos que definir las paredes que impiden esta última interacción. Entonces, diremos que un sistema manipulado de tal forma que se impida el intercambio Q de energía es un sistema aislado **adiabáticamente**. Pero si en el curso de este proceso adiabático se manipularon las variables externas, entonces se realizó trabajo consistente con las condiciones del proceso y que llamaremos **trabajo adiabático**, W_{adiab}. De manera que si los estados (i) y(f), en particular pueden conectarse por medio de una trayectoria en la que cada uno de los pasos infinitesimales es tal que $\delta Q = 0$, entonces en la integración de (3.3) obtenemos:

$$\Delta U = -W_{adiab} = -\int_i^f \delta W_{adiab},$$

que de hecho constituye la definición operacional de la energía interna.

Y ahora falta hacer un comentario final en relación con la primera ley en su forma infinitesimal: $dU = \delta Q - \delta W$, y es que esta estructura representa la forma de construir por adición de diferenciales no exactas, una diferencial exacta.

§13. Interacción mecánica

De nuestros cursos previos, en mecánica, hemos aprendido que la interacción con los sistemas se efectúa a través de la realización de trabajo, que se define como el producto de la *fuerza generalizada* por el *desplazamiento generalizado*. Otros conceptos como energía potencial, potencial de interacción, son derivables sólo para aquellos sistemas que son conservativos. Por ejemplo, si hacemos un proceso a lo largo de una trayectoria (I), desde el estado inicial (*i*) al final (*f*), el trabajo realizado es:

$$W_{(I)} = \int_i^f \mathbf{F}_{(I)} \cdot d\mathbf{r}_{(I)},$$

y si la fuerza es derivable de un potencial, $\mathbf{F} = -\nabla\phi(\mathbf{r})$, entonces la integral se transforma simplemente en la integral de la diferencial exacta de ϕ, esto es:

$$W_{(I)} = \int_i^f \mathbf{F}_{(I)} \cdot d\mathbf{r}_{(I)} = -\int_i^f d\phi = -\left[\phi(\mathbf{r}_f) - \phi(\mathbf{r}_i)\right],$$

que es independiente de la trayectoria (I). Pero todo esto es en mecánica y ahora que estudiamos la interacción con los sistemas termodinámicos es necesario recordar que los parámetros internos $\mathbf{b}_j$, dependen de los parámetros externos $\mathbf{a}_k$ y la temperatura. Esto es:

$$\mathbf{b}_j = \mathbf{b}_j\left(T, ...\mathbf{a}_k, ...\right).$$

Pero dentro de la colección de parámetros internos, $\{\mathbf{b}_j\}$, hay otra colección que son las fuerzas generalizadas $\{\mathbf{A}_j\}$. La fuerza generalizada:

$$\mathbf{A}_j = \mathbf{A}_j\left(T, ...\mathbf{a}_k, ...\right),$$

se asocia al desplazamiento generalizado $d\mathbf{a}_j$, y esto justamente nos llevó a definir el trabajo en termodinámica como el modo de intercambiar energía por la modificación de los parámetros externos al sistema, que el experimental controla. De modo que el trabajo infinitesimal δW es la suma de contribuciones del tipo:

$$\delta W = \sum_j \mathbf{A}_j\left(T, ...\mathbf{a}_k, ...\right) d\mathbf{a}_j.$$

Hay muchas formas de realizar trabajo sobre un sistema y el número de ellas y el tipo, depende del sistema mismo. Veamos algunos ejemplos de esta clase de transferencia de energía, bien conocidos por haberse visto en cursos previos.

I Trabajo sobre un gas

Consideremos un gas en el interior de un cilindro de volumen V, como se indica en la *Fig.(3.4)*, que ejerce una presión interna p sobre el pistón de área A que cierra el cilindro. El pistón, que es parte de los alrededores que forman la maquinaria, ejerce la presión externa sobre el gas, de manera que en equilibrio hay un balance de fuerzas y el sistema está fijo en su estado termodinámico. Cuando la presión ejercida por el pistón, la presión externa, se reduce infinitesimalmente el sistema sufre una expansión, controlada por el experimental, por una cantidad dV y en esta expansión el sistema realiza trabajo sobre los alrededores.

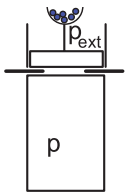


Fig.(3.4) Aquí se han dibujado los elementos necesarios para manipular a un gas en el cilíndro. Si se desea, se tienen unos clavos para fijar el volumen o se eliminan para dejar que una canasta con balines ejerza una fuerza externa que equilibre la presión interna. Modificándo el número de balines podemos variar el volumen.

Ya que el pistón se mueve hacia arriba una distancia dV/A, por la acción de la fuerza pA, ejercida por el sistema. Entonces el trabajo infinitesimal realizado por el sistema sobre los alrededores es:

$$\delta W = fuerza \times distancia = (pA) \times (\frac{dV}{A}) = pdV.$$

Esta ecuación es válida también para una compresión del gas, excepto, que ahora dV es negativa y consecuentemente δW también, pues ahora son los alrededores los que entregan energía al sistema. Todo esto de acuerdo a la convención indicada en la *Fig.(3.2)*. Veremos a este alrededor como una fuente o pozo de volumen. Cuando este es el único modo de realizar trabajo sobre el sistema, la primera ley de la termodinámica resulta de la ecuación (3.3), es decir:

$$dU = \delta Q - pdV.$$

Los alrededores que entregan o quitan volumen al sistema son controlados por el experimental, y hay muchas formas diferentes de

modificar el volumen, tantas como trayectorias diferentes puedan trazarse entre dos puntos. Y cada trayectoria implica un cierto proceso y la correspondiente transferencia de energía al sistema. Para darnos cuenta de esto, es necesario recordar que las variables (p, V, T) están acopladas mediante la ecuación de estado $p = p(T, V, N)$.

Ya hemos discutido algunos procesos, pero en aquél momento no era posible examinar los diferentes intercambios de energía que podían ocurrir, ahora sí. Veamos

i) por ejemplo, podemos conectar al sistema con un baño térmico a temperatura fija T y realizar procesos infinitesimales de expansión o de compresión que generan una isoterma en el espacio (p, V). Intuitivamente sabemos que el sistema al realizar una expansión cuasiestática entrega trabajo a los alrededores, pierde energía y deberá disminuir su temperatura, pero no ocurrirá así por estar en contacto térmico con el baño de temperatura fija. Y si el sistema entrega energía a los alrededores sin modificar su temperatura, es porque el baño también le transfiere energía a través de la pared diatérmica para que su temperatura sea constante. De manera tal que ambos, sistema y baño térmico se encuentren en equilibrio térmico, como lo dice la ley cero.

En esta transferencia de energía que resulta de la interacción con el baño térmico está el modo térmico δQ, adicional en este caso al "modo trabajo" que sabemos que es $\delta W = p(T, V)dV$. Pero acerca de δQ no sabemos nada, excepto que es necesaria para que la conservación de la energía tenga validez, *lo que es una base muy firme desde cualquier punto de vista*. Más adelante en este capítulo realizaremos los cálculos correspondientes a este proceso isotérmico, empleando algunas de las ecuaciones de estado del capítulo anterior. En el caso del gas, resulta natural esperar que al ocurrir la expansión isotérmica, la presión interna disminuya, como se indica en la *Fig.(3.5)*, por ello el número de balines que generan la presión externa, es menor al final.

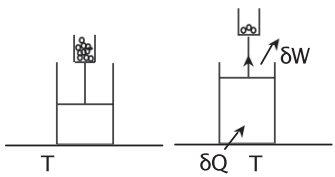
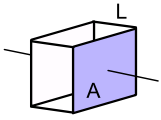


Fig.(3.5) Aquí se ha agregado un baño térmico a temperatura T y mediante una pared diatérmica, al quitar balines se produce una expansión isotérmica.

ii) otro ejemplo de proceso es el de una expansión cuasiestática, de manera que en todo momento la presión, p, sea constante. Esto se consigue manteniendo constante el número de balines. En este caso, tanto la presión interna como la externa son iguales en todo momento y además constantes en un valor de p fijo. Pero para que el pistón se mueva y así ocurra una expansión cuasiestática, es necesario aumentar la temperatura controladamente. Para ello necesitamos tener como parte de los alrededores una colección de baños térmicos, cuyas temperaturas difieren entre sí por una infinitesimal, y poner en contacto térmico al sistema con cada uno de ellos, de tal manera que aumente cuasiestáticamente la temperatura, siempre a presión constante.

II Trabajo sobre un dieléctrico

Consideremos ahora a un sólido dieléctrico de permitividad ε, colocado entre las placas de un capacitor de área A. Las placas se encuentran separadas una distancia L, como se muestra en la figura.



Un dieléctrico de área A y espesor L, se encuentra en presencia de un campo eléctrico externo E. El campo polariza al dieléctrico y la respuesta es la polarización eléctrica P.

Si sobre las placas del capacitor hay una densidad de carga superficial $\pm\sigma$, la intensidad de campo eléctrico E, es:

$$E = 4\pi\frac{\sigma}{\varepsilon},$$

y el campo de inducción es $D = \varepsilon E$. También la diferencia de potencial entre las placas es

$$\phi(2) - \phi(1) = EL = 4\pi\frac{\sigma L}{\varepsilon}.$$

Cuando una infinitesimal de carga δe se transfiere de una placa a otra es necesario realizar el trabajo:

$$[\phi(2) - \phi(1)]\,\delta e = EAL\frac{\delta e}{A}.$$

Y el trabajo realizado por el dieléctrico es:

$$\delta W = -EAL\frac{\delta e}{A}.$$

Notemos que el volumen del dieléctrico es $V = AL$, que el cambio infinitesimal en la densidad de carga superficial es:

$$\frac{\delta e}{A} = d\sigma = d\frac{D}{4\pi},$$

por lo que $\delta W = -EVd(D/4\pi)$ y el trabajo por unidad de volumen del dieléctrico es:

$$\delta w = \frac{\delta W}{V} = -Ed(D/4\pi).$$

Recordemos que el campo de inducción eléctrico D, contiene dos contribuciones $D = E + 4\pi P$, en donde P es la polarización por unidad de volumen del dieléctrico y por ello el trabajo es:

$$\delta w = -Ed\frac{E}{4\pi} - EdP = -d\frac{E^2}{8\pi} - EdP.$$

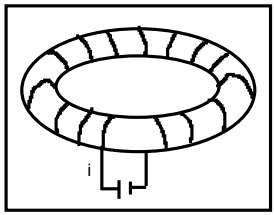
La primera contribución corresponde al trabajo invertido en generar un campo eléctrico en ausencia de material, que es independiente de la temperatura y por eso no es de interés termodinámico. La segunda contribución representa el trabajo realizado para cambiar la polarización eléctrica del material. Para saber qué tan grande será la polarización del material, requerimos de la ecuación de estado térmica del dieléctrico, o sea conocer la función $E = E(T, P)$. De manera que la expresión para el trabajo termodinámico por unidad de volumen del dieléctrico, ferroeléctrico, etc. es:

$$\delta w = -\mathbf{E}(T, \mathbf{P}) \cdot d\mathbf{P}.$$

III Trabajo sobre un magneto

Un ejemplo más es: un sólido de propiedades magnéticas insertado en el interior de una bobina. El ferromagneto será polarizado por el campo generado por una corriente que circula por el alambrado.

Por simplicidad, supongamos que tanto el campo H como la magnetización M son uniformes en el interior del toro. Esto ocurre sólo cuando la longitud del núcleo de la bobina es mucho mayor que su radio y si además se estudia su comportamiento lejos de las orillas del material. Supondremos además que el sólido magnético no sufre deformaciones, cambios en su volumen, debido al proceso de magnetización. El campo magnético en el interior de un solenoide con n



Una corriente eléctrica genera un campo magnético, H, y circulando por una bobina en cuyo interior hay un núcleo de hierro, induce una polarización magnética, M.

vueltas por unidad de longitud, es $H = 4\pi ni/c$, en donde i es la corriente en la bobina. Por otro lado, el flujo magnético es $\Phi = ABnL$, en donde A es el área transversal del cilindro, L su longitud y por tanto $V = AL$, es su volumen. Finalmente la densidad de flujo magnético B, o el campo de inducción magnética es:

$$B = H + 4\pi M.$$

Cuando el experimental incrementa la corriente en la bobina de i a $i + di$ durante el tiempo dt, se modifica también el campo H, la polarización M y la inducción B de tal manera que se induce una fuerza electromotriz ε, en el embobinado:

$$\varepsilon = -\frac{1}{c}\frac{d\Phi}{dt} = -V\frac{n}{c}\frac{dB}{dt},$$

de acuerdo a la ley de Faraday. El trabajo realizado durante este tiempo dt es:

$$\delta W = \varepsilon i dt = -V\frac{n}{c} i dB = -V\frac{n}{c}\frac{c}{4\pi n} H dB = -V\frac{H}{4\pi} dB,$$

donde se ha puesto a i en términos de H. Pero $dB = dH + 4\pi dM$ y el trabajo por unidad de volumen es

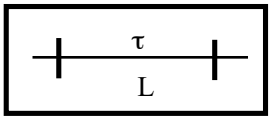
$$\delta w = -d\frac{H^2}{8\pi} + H dM.$$

Con las dos contribuciones típicas. Omitiremos el primer término, ya que estamos interesados sólo en el trabajo realizado por, o sobre, la sustancia magnética. De manera que el trabajo realizado por unidad de volumen, para cambiar la magnetización de M a $M + dM$ es:

$$\delta w_M = -H(T, M) dM.$$

IV Trabajo sobre un alambre

Consideremos un sólido unidimensional fijo en sus extremos. Si aplicamos una fuerza o tensión τ, el alambre sufrirá una elongación de L a $L + dL$.



Aquí se tiene un alambre de longitud L y sometido a una tensión τ. Al modificar la longitud en dL necesitamos aplicar una fuerza que es la tensión en el alambre.

Es inmediato escribir la expresión para el trabajo, pues de la misma definición tenemos:

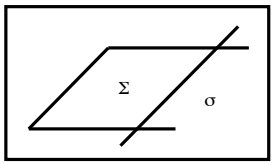
$$\delta W = -\tau(T, L)dL.$$

Será necesario conocer la ecuación de estado térmica de este sistema, que puede ser un alambre metálico, un material elástico, etc. Supondremos que todos estos materiales son expuestos a elongaciones, tales que los mantienen en el régimen reversible, lejos de las típicas deformaciones que llevan al estrangulamiento del alambre y que termina en su rompimiento.

V Trabajo sobre una superficie

Similarmente consideremos una superficie plana, sin curvatura, por ejemplo un rectángulo, como lo ilustra la figura con la horquilla.

Queremos evaluar el trabajo realizado para aumentar el área de la horquilla que podrá estar envuelta en una película elástica, y si la horquilla tiene en su interior una solución jabonosa, la superficie crecerá como lo hace una pompa de jabón. O podemos imaginar que se trata de la superficie de separación entre dos fases líquido-vapor. En cualquier caso, supongamos que tenemos una barra móvil, de longitud L, que al desplazarla aumenta el área de la superficie. Si la barra es corta, será fácil, pero si la barra es larga, no. Por ello tenemos que introducir la definición de tensión superficial σ, como la fuerza por unidad de longitud. El elemento de área creado es $d\Sigma = d(xL)$. De manera que el trabajo realizado al jalar en dx el lado



La horquilla esta limitada por una varilla con la que se define el área, Σ, que es la superficie de arriba más la superfice de abajo. Al desplazar la varilla se está creando área $d\Sigma$ y para ello es necesario aplicar una fuerza por unidad de longitud de la varilla, que es la tensión superficial σ.

móvil, L, es:

$$\delta W = -\frac{F}{L} d(xL) = -\sigma(T, \Sigma) d\Sigma.$$

Nuevamente necesitamos la información experimental o teórica acerca de cómo se comportan las superficies, para determinar la tensión superficial, $\sigma = \sigma(T, \Sigma)$, como función de la temperatura y del área.

Si la superficie no es plana como ocurre con una pompa de jabón, con los globos, o en sistemas más sofisticados en donde ocurra la formación de gotas por condensación de un vapor, o de burbujas de vapor en el interior de un líquido, es importante calcular el trabajo adicional para formar objetos no planos, sino con curvatura.

VI Trabajo químico

Los anteriores ejemplos corresponden a sistemas homogéneos de masa fija. Cuando se discutió el gas, se hizo pensando en que las paredes que lo confinaban eran impermeables, y en este sentido esas paredes son ideales, ya que ni por el fenómeno de difusión podía escapar el gas. Esto es una idealización. Ahora nos interesa saber cómo manipular este fenómeno controladamente. Entonces cuando la cantidad de masa es variable, será necesario agregar un nuevo parámetro termodinámico que puede ser la misma masa variable del sistema, o el número de moles n, o el número de partículas N. Definiremos el *trabajo químico* como la cantidad de energía que invierte el sistema para modificar el número de moles de n a $n + dn$, esto es:

$$\delta W_{qui} = -\mu dn,$$

en donde μ es el potencial químico.

Para cada uno de los sistemas mencionados en estos ejemplos, se han determinado las fuerzas generalizadas y los desplazamientos generalizados y dependiendo de la complejidad del sistema, el trabajo total será la suma de diferentes contribuciones:

$$\delta W = \sum_i \mathbf{F}_i(T, ..., \mathbf{X}_j ...) \cdot d\mathbf{X}_i,$$

en todos estos casos la variable temperatura aparece en la dependencia funcional de la fuerza, de manera que es de esperar que δW *no constituya una diferencial exacta.*

§14. Capacidad térmica

Consideremos la primera ley dada por la expresión (3.3):

$$dU = \delta Q - \delta W. \tag{3.3}$$

Supongamos que el sistema es *simple*, esto significa que hay sólo una fuerza generalizada que llamaremos, A, y su correspondiente desplazamiento generalizado da.

Entonces la infinitesimal de trabajo $\delta W = A(T, a)da$, que puede ser cualquiera de los seis ejemplos de la sección §13, u otros adicionales, sustituida en la ecuación (3.3), resulta:

$$dU = \delta Q - A(T, a)da. \tag{3.4}$$

Hemos quedado que no es suficiente con conocer la ecuación de estado térmica, $A = A(T, a)$; requerimos también de la información experimental que permita construir la ecuación de estado calórica $U = U(T, a)$. Si disponemos de estas dos ecuaciones de estado, entonces tenemos la posibilidad de conocer algo sobre la transferencia de energía en forma de calor δQ. Para ello reescribamos la primera ley de la siguiente forma:

$$\delta Q = dU(T, a) + A(T, a)da. \tag{3.5}$$

De esta expresión podemos empezar a definir propiedades del sistema en relación con la nueva interacción térmica, que el experimental puede medir. Por ejemplo podemos definir operacionalmente, o sea prácticamente, la capacidad térmica C como la razón de dos cantidades infinitesimales, la cantidad de calor δQ necesaria para producir el cambio infinitesimal de temperatura dT, esto es:

$$C \equiv \frac{\delta Q}{dT}. \tag{3.6}$$

Pero como no hemos especificado el proceso por el cual se cede δQ al sistema, el valor de C no está determinado y de hecho en §17 mostraremos que se encuentra en el intervalo:

$$-\infty \leq C \leq +\infty.$$

Entonces, un sistema exhibirá muchas capacidades térmicas diferentes dependiendo del proceso que se elija para transferir la energía térmica.[61] Pondremos un subíndice a la C para indicar qué es lo que se mantiene constante durante el proceso de transferencia de calor δQ:

$$C_x = \frac{\delta Q_x}{dT}.$$

Por ejemplo en caso de un gas las variables (p, V) son las equivalentes a (A, a) y es de gran interés práctico y teórico conocer las capacidades térmicas asociadas a los procesos: desplazamiento constante y fuerza constante, que en este caso son C_V y C_p, respectivamente. Y sus definiciones son:

$$C_V \equiv \frac{\delta Q_V}{dT} \qquad y \qquad C_p \equiv \frac{\delta Q_p}{dT}. \tag{3.7}$$

Veremos en el siguiente inciso, que la primera ley establece una conexión entre estas capacidades térmicas y con ellas podremos conocer a la ecuación de estado calórica $U(T, V)$.

Finalmente, por cada par de variables fuerza y desplazamiento, *(F,X)*, tendremos un par de capacidades térmicas (C_F, C_X) como fue el caso del gas (C_p, C_V). Y para los sistemas que presentamos en el inciso anterior, puesto que conocemos cuáles son las fuerzas y los desplazamientos, deberemos definir sus correspondientes capacidades:

$$(C_E, C_P),$$
$$(C_H, C_M),$$
$$(C_\tau, C_L),$$
$$(C_\sigma, C_\Sigma).$$

Además, si el sistema termodinámico no es un sistema simple y hay más de dos grados de libertad, como es el caso de una gas paramagnético, entonces tendremos dos fuerzas asociadas a sus respectivos desplazamientos y tendremos que definir capacidades térmicas con más de un subíndice, como por ejemplo, $(C_{H,p}, C_{H,V}, ...)$.

[61] Ya se citó que Joseph Black, observó que masas iguales de diferentes materiales calentados a la misma temperatura tienen diferente capacidad térmica, o calor específico. Pero además, Black introdujo también el concepto de **calor latente** como el calor necesario para transformar, por ejemplo, el hielo en agua a la misma temperatura.

§15. Relación entre las ecuaciones de estado

De la primera ley, estableceremos una conexión entre el par de capacidades térmicas asociadas a las fuerzas y desplazamientos (C_A, C_a) en términos de las ecuaciones de estado, con ello exhibiremos la conexión entre las ecuaciones de estado térmica y calórica. Supongamos un sistema simple de dos grados de libertad en el que las variables independientes son (T, a). La diferencial de la energía interna es:

$$dU(T,a) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a dT + \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T da,$$

que sustituida en la ecuación (3.5), fácilmente resulta:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a dT + \left[A(T,a) + \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T\right] da, \tag{3.8}$$

y la capacidad térmica general, C, dada por la ecuación (3.6), es:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a + \left[A(T,a) + \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T\right] \frac{da}{dT}. \tag{3.9}$$

Ya observamos que esta expresión no está definida: es necesario imponer alguna otra condición que especifique el proceso de transferencia de calor, δQ, o la manera como ocurren los cambios en la razón da/dT. Por ejemplo:

i) Si el proceso de transferencia de energía en forma de calor, δQ, se realiza cuando el parámetro externo a, permanece constante, entonces la transferencia de calor ya no es arbitraria, sino que es δQ_a. Y la correspondiente capacidad térmica es:

$$C_a \equiv \frac{\delta Q_a}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a, \tag{3.10}$$

en donde la última igualdad ha resultado de la ecuación (3.9), con $da = 0$. Vemos de (3.10) que es posible que C_a sea una función de (T, a) y que conocer esta función permitirá conocer parcialmente a $U(T, a)$, por integración. Sabemos que para sistemas ordinarios la energía interna es una función monótona creciente de T; esto implica que la capacidad térmica C_a debe ser positiva:[62]

$$C_a > 0.$$

[62] Ya se mencionó que la estabilidad termodinámica se discutirá en el *capítulo siete*, pero también se ha anticipado que $\kappa_T > 0$, es una de las implicaciones de ella, otra es $C_v > 0$.

La expresión general para C, (3.9), ahora se puede escribir con ayuda de (3.10) como:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = C_a + \left[A(T,a) + \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T \right] \frac{da}{dT}. \tag{3.11}$$

Por supuesto que esta expresión es tan indefinida como la (3.9), pero hemos podido identificar lo que experimentalmente debemos medir para conocer el primer término: C_a. La ecuación (3.10) nos dice que la tasa con la que son entregados los *joules* al sistema, mediante la interacción térmica a volumen constante y que incrementa la temperatura, está estrechamente relacionada con la forma en la que la energía interna se incrementa al aumentar la temperatura. De manera que será posible, como lo haremos más adelante, conocer la energía interna en términos del comportamiento de C_a.

ii) Para identificar el otro coeficiente en C, hagamos el proceso de transferencia de energía térmica a fuerza generalizada constante, que resulta ser δQ_A y la correspondiente capacidad térmica es:

$$C_A \equiv \frac{\delta Q_A}{dT} = C_a + \left[A(T,a) + \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T \right] \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_A . \tag{3.12}$$

De aquí resulta que la diferencia de capacidades térmicas: a *fuerza generalizada* A, constante, y *desplazamiento generalizado* a, constante, es:

$$C_A - C_a = \left[A(T,a) + \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T \right] \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_A . \tag{3.13}$$

La conservación de la energía, extendida a sistemas termodinámicos, ha permitido establecer la ecuación (3.13) que nos da la diferencia entre las capacidades térmicas asociadas al par de variables (A, a). Por supuesto que si conocemos el par de ecuaciones de estado térmica y calórica:

$$A = A(T,a), \qquad y \qquad U = U(T,a),$$

podemos determinar la diferencia $C_A - C_a$. Pero no tenemos más herramientas que nos permitan decir algo adicional, excepto adelantar algunas preguntas. ¿Hay alguna imposición fuerte sobre las ecuaciones de estado, o podemos proponer una $A(T,a)$ y una $U(T,a)$, arbitrarias? ¿Hay alguna imposición fuerte para que la diferencia $C_A - C_a$ sea siempre positiva? Hasta ahora sólo deberemos tratar de introducir información experimental consistente, como lo haremos en los siguientes incisos. Con la información que hasta ahora hemos introducido, no disponemos de argumentos para pensar que ambas ecuaciones de estado están relacionadas, salvo por el hecho de que deberán describir al mismo sistema. Podemos, claro está,

hacer proposiciones que nos conduzcan a resultados correctos y verificables experimentalmente, pero será bajo el método de error y prueba. Las respuestas claras sólo vendrán cuando sea introducida la segunda ley de la termodinámica que nos hará ver esa mutua interdependencia entre las ecuaciones de estado y que también obligará a que $C_A - C_a$ sea positiva o cero.

Insistiendo. Podemos adelantar que la segunda ley implica que las ecuaciones de estado no son independientes y ello sugiere pensar que debe existir una descripción más adecuada en la que *toda la información termodinámica del sistema se encuentre en una sola función*, y no en dos. Justamente esta nueva descripción constituye la *formulación gibbsiana* de la termodinámica, que veremos en el *capítulo siete*.

§16. Experimento de Joule-Kelvin-I

Consideremos el caso particular en el que las variables (F_i, X_i), es decir, (A, a) sean las correspondientes para describir un sistema hidrostático (p, V). Entonces la diferencia de capacidades térmicas (3.13) es:

$$C_p - C_V = \left[p(T,V) + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \tag{3.14}$$

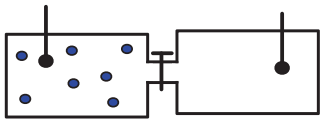
Disponemos de varias ecuaciones de estado térmicas algebraicas y de todas ellas la más simple es la del gas ideal, que describe a los gases reales diluidos. Ya que carecemos por el momento de la herramienta teórica generada por la segunda ley, requerimos de información experimental adicional para conocer a la ecuación de estado calórica, la energía interna $U(T, V)$. La información experimental adicional es proporcionada por el *experimento de Joule-I* que consiste en someter a un gas diluido a un proceso de súbita expansión, una expansión libre.

Sea el siguiente dispositivo experimental: dos cámaras completamente aisladas, de manera de que todos los posibles modos de transferencia de energía se encuentren cancelados. Esto implica que el sistema debe estar adiabáticamente aislado, $(Q = 0)$, que las paredes sean rígidas y se encuentren fijas, $(W = 0)$. Lo anterior implica que la energía interna es constante y dadas las condiciones de aislamiento, al desarrollase alguna clase de proceso en el interior del sistema, este debe ser consistente con ellas. Entonces:

$$\Delta U = U(final) - U(inicial) = 0.$$

En la figura se muestran las dos cámaras y además se ha señalado los dos termómetros, uno en cada cámara. Ambas cámaras están

conectadas por una válvula que inicialmente impide el paso del gas, ésta es una constricción interna. El gas diluido se encuentra inicialmente, todo él en el compartimento de la izquierda y el de la derecha, se encuentra al vacío.



Este sistema de dos cámaras se encuentra totalmente aislado. Inicialmente el gas se encuentra a la izquierda, al abrir la válvula el gas invade, súbita y espontáneamente, la cámara de la derecha que se encontraba al vacío. A ambos lados se tiene un termómetro para determinar la temperatura inicial y la final.

En el estado inicial, el valor de la energía interna es:

$$U(inicial) = U(T_i, V_i).$$

Ahora dejemos al sistema *libre de evolucionar*, abriendo la válvula. Al abrirla, estamos quitando una constricción interna y el sistema evolucionará violentamente y sin el control del experimental. En esos momentos no podemos hacer ninguna descripción termodinámica porque el sistema no se encuentra en equilibrio. Es necesario esperar un cierto tiempo hasta que finalmente los barómetros que miden la presión no cambien más. El sistema habrá llegado al estado final de equilibrio y la energía interna final, será:

$$U(final) = U(T_f, V_f).$$

Los valores inicial y final de la energía interna, deben ser numéricamente iguales, por las condiciones de aislamiento. Entonces:

$$U(T_i, V_i) = U(T_f, V_f). \tag{3.15}$$

El punto clave es la siguiente observación experimental:

$\diamondsuit$ si el gas es diluido, aunque el sistema haya invadido la otra cámara, sus temperaturas: inicial y final, serán las mismas. Esto es:

$$T_i = T_f. \tag{3.16}$$

Hemos visto que U debe ser constante y se observa que T no cambia, pero el volumen sí se modificó de V_i a V_f. Entonces, como la ecuación (3.15) es válida, para que tenga consistencia, es necesario

que la energía interna del gas diluido sea independiente del volumen, y eso resulta natural puesto que un gas tan diluido, como un gas ideal, tiene un volumen por partícula muy grande, tan grande que las partículas no interaccionan entre sí. De manera que para un gas diluido, como lo es el gas ideal, debemos de tener que:

$$U = U(T),$$

o también que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Ahora podemos introducir esta información en la ecuación (3.10) para obtener la capacidad térmica, a volmen constante C_V, de un gas ideal:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} = C_V(T).$$

De aquí podemos integrar entre dos valores de la temperatura con el fin de obtener la expresión para la energía interna en términos de las medidas que el experimental hizo de C_V. Esto es:

$$U(T) = U(T_0) + \int_{T_0}^{T} C_V(T)dT.$$

Vemos que basta con decir que U depende sólo de T para tener un gas diluido, pero aún podemos tener muchos tipos de gas ideal, todo depende de cómo se comporta $C_V(T)$. El más frecuentemente usado es el gas ideal de capacidad térmica C_V constante y aún así, tenemos varios gases ideales, cada uno con diferentes valores de C_V, dependiendo si son monoatómicos, diatómicos, etc. Para el gas ideal de capacidad térmica constante, tenemos que la ecuación de estado calórica es:

$$U(T) = U(T_0) + C_V(T - T_0),$$

aunque usaremos más frecuentemente la expresión equivalente:

$$U(T) = U_0 + C_V T, \tag{3.17}$$

renombrando la energía de referencia. Con esta información ya es posible decir explícitamente cuánto vale C_p pues de (3.14):

$$C_p - C_V = p(T, V)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = p\left(\frac{nR}{p}\right) = nR > 0, \tag{3.18}$$

en donde hemos usado la ecuación de estado térmica del gas ideal, $p = nRT/V$. De este resultado observamos que $C_p > C_V$. Es decir, que se requieren más *joules* en el proceso de transferencia de calor, δQ_p, a presión constante, y de menos *joules* en el proceso de transferencia de calor, δQ_v, a volumen constante, para cambiar la temperatura del gas ideal, por la misma cantidad ΔT. ¿Por qué?

§17. Procesos politrópicos

Aunque el gas ideal representa a un sistema *ideal*, es de utilidad en muchos aspectos, sobre todo por su simplicidad, y lo utilizaremos en este momento para obtener la ecuación de los procesos más importantes. Puesto que conocemos las dos ecuaciones de estado, podemos determinar la forma funcional de todos los procesos que se nos ocurran. Los procesos que hemos mencionado hasta ahora son:
i) Procesos isotérmicos, que para el gas ideal son tales que:

$$p = (nRT)_{cte}\frac{1}{V},$$

note que en este proceso, también $U(T)$ es constante.
ii) Procesos isocóricos, que para el gas ideal son tales que:

$$p = \left(\frac{nR}{V}\right)_{cte} T.$$

iii) Procesos isobáricos, que para el gas ideal son tales que:

$$V = \left(\frac{nR}{p}\right)_{cte} T.$$

Estos tres procesos se siguen directamente de la ecuación de estado térmica y pueden ser graficados en el espacio termodinámico (p, V) como se indica en la *Fig.(3.6)*:

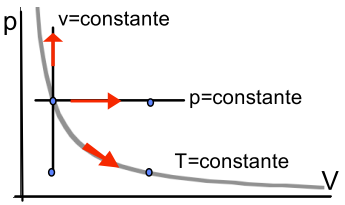


Fig.(3.6) En el espacio (p,V) se han graficado tres procesos: $T = const$, $p = const$ y $V = const$, para el gas ideal.

Otro proceso que aún falta por mencionar en la lista anterior, es el proceso adiabático para el cual $\delta Q = 0$, que deberá obtenerse de la primera ley, $dU = \delta Q - pdV$, y del conocimiento de las ecuaciones de estado del gas ideal:

$$p = \frac{nRT}{V}, \qquad U = U_0 + C_V T.$$

Consideremos entonces la cantidad infinitesimal de calor, de la primera ley aplicada a este gas, tenemos:

$$\delta Q = dU + pdV = C_V dT + nRT\frac{dV}{V}. \tag{3.19}$$

Observando la ecuación (3.19), vemos que casi nos sugiere dividir por la temperatura T, ya que de esa forma resulta algo muy sencillo. De manera que la razón $\delta Q/T$, resulta:

$$\frac{\delta Q}{T} = C_V\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V},$$

que a la derecha contiene diferenciales logarítmicas. También con ayuda de la ecuación (3.18) obtenemos que la razón C_p/C_V es:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \left\{1 + \frac{nR}{C_V}\right\} > 1,$$

que servirá para reescribir:

$$\frac{\delta Q}{T} = C_V\left\{d\left(lnT\right) + \left(\gamma - 1\right)d\left(lnV\right)\right\} =$$

$$= d\left\{C_V ln\left(TV^{(\gamma-1)}\right)\right\} = dS,$$

en términos de la diferencial exacta de la función S. Integrando desde un estado de referencia arbitrario obtenemos que la función $S = S(T, V)$ del gas ideal es:

$$S(T,V) = S_0 + C_V ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{(\gamma-1)}\right\}. \tag{3.20}$$

Empleando nuevamente la ecuación de estado de gas ideal en (3.20), para eliminar a la temperatura en favor de la presión, obtenemos que la función $S = S(p, V)$, del gas ideal es:

$$S(p,V) = S_0 + C_V ln\left\{\left(\frac{p}{p_0}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma}\right\}. \tag{3.21}$$

De manera que de la primera ley y de las ecuaciones de estado térmica y calórica del gas ideal, de capacidades térmicas constantes, hemos construido una función S, cuya diferencial es exacta y se encuentra relacionada con la interacción térmica a través de la expresión:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \tag{3.22}$$

Esto significa que $1/T$ es el factor integrante de la diferencial no exacta δQ.

La ecuación (3.22) **no** es la segunda ley de la termodinámica, sin embargo, la función S en las expresiones (3.20) y (3.21) **sí** es la **entropía**[63] **del gas ideal**.

Para obtener la ecuación (3.22) fue necesario considerar que los cambios termodinámicos fueron cuasiestáticos y además reversibles y como veremos la fenomenología de la segunda ley, descansa en la **irreversibilidad de los procesos naturales**. Además, ya que la ecuación (3.22) fue deducida de la primera ley para el caso particular del gas ideal, y como no es posible deducir la segunda ley de la primera ley, debe haber un ingrediente adicional a esta expresión que no sea derivable de la fenomenología mencionada hasta ahora. Veremos que ese ingrediente adicional es una desigualdad. Por otro lado aunque la expresión explícita para S, dadas por (3.20) y (3.21), coincide con la entropía termodinámica del gas ideal, ésta está completamente desligada del concepto relacionado con la irreversibilidad. Simplemente construimos una función que nos permitirá determinar la ecuación del proceso adiabático y con esta función S podremos introducir una parametrización del espacio termodinámico en relación con la S misma. Por otro lado, más adelante mostraremos —cuando discutamos la segunda ley *a la* Carathéodory— que siempre que tengamos un sistema simple —dos grados de libertad— siempre existe el factor integrante de δQ. Esto se ha mostrado aquí en la práctica y veremos otros tres ejemplos de sistemas termodinámicos de interés para los cuales, —por ser sistemas simples de dos grados de libertad— obtendremos la función S correspondiente.

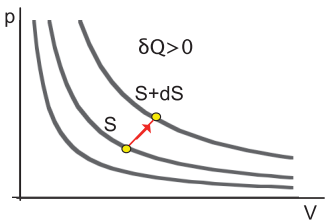
Ahora regresaremos a nuestro objetivo en este inciso, de procesos politrópicos, que consiste en encontrar las ecuaciones de los procesos más importantes y otro proceso particularmente importante es el proceso adiabático, que es aquél que impide toda interacción térmica con los alrededores, $\delta Q = 0$. Eso significa que el sistema deberá moverse a lo largo de una curva tal, que S =constante, y entonces la ecuación del proceso adiabático en el espacio (p, V) lo obtenemos de la ecuación (3.21), que resulta ser una hiperbola dada por:

$$p = \left\{ p_0 V_0^{\gamma} e^{\Delta S/C_V} \right\}_{(cte)} \frac{1}{V^{\gamma}}, \tag{3.23}$$

en donde $\gamma > 1$ y $\Delta S = S - S_0$. Además si $\delta Q > 0$, entonces $dS > 0$, ya que $T > 0$, de manera que cuando entra calor al sistema, entra también entropía porque S aumenta, y esto nos permite trazar superficies adiabáticas, estratificadas, conectadas entre sí mediante procesos en los que $\delta Q > 0$, si pasamos de un valor de S a otro

[63] Entropía se deriva del griego *ἐντροπή*, y significa: transformación, conversión, mutación, evolución.

mayor. Si queremos regresar de las superficies S de valor alto a las inferiores, entonces será necesario ceder calor a los alrededores y $\delta Q < 0$. En el siguiente capítulo veremos que esta **simetría** es válida siempre que los procesos sean reversibles, pero se rompe cuando en el sistema termodinámico existen procesos irreversibles.



En el espacio (p, V), para el gas ideal, se han trazado los procesos adiabáticos, $\delta Q = TdS = 0$, que implica $S = const$. Y el proceso que implica el paso de una adiabática a otra.

Comparemos ahora la pendiente de la isoterma con la pendiente de la adiabática, para el gas ideal, en el mismo punto. Para la isoterma tenemos:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2} = -\frac{p}{V},$$

y para la adiabática:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{adiab} = -\gamma\frac{p}{V}.$$

Entonces:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{adiab} = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Por cada punto en el espacio (p, V) pasan en particular una isoterma y una adiabática, y ya que $\gamma > 1$ la pendiente de la adiabática es mayor que la de la isoterma, y ambas pendientes son negativas. Esto significa que ambas curvas las podemos distinguir, como se indica en la *Fig.(3.7)*.

Ahora tenemos todos los elementos para probar que dado un estado termodinámico desde donde se inicia un proceso **ab**, como muestra la *Fig.(3.7)*, cuya trayectoria es arbitraria, salvo que termina en cualquier estado de los que se encuentran localizados entre la isoterma y la adiabática, asociadas al estado inicial **a**, le corresponde una capacidad térmica negativa.

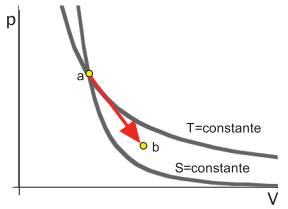


Fig.(3.7) Dado un punto a, en el espacio (p, V), por él pasa una isoterma y una adiabática. Se ha mostrado que la adiabática en a tiene una pendiente mayor que la isoterma. Si en a se inicia un proceso que termina en b, necesariamente la capacidad térmica asociada a ese proceso es negativa, ya que en b la temperatura es menor pero entró calor pues S aumentó.

En la *Fig.(3.8)* hemos graficado, adicionalmente a la isoterma y adiabática cuya intersección nos da el estado inicial **a**, otro par isoterma-adiabática cuya intersección está en **b**. A la trayectoria **ab**, señalada en la *Fig.(3.8)*, que une estos dos puntos le llamaremos proceso politrópico **ab** y le corresponderá una capacidad térmica, $C_{ab} = (\delta Q)_{ab}/dT < 0$, negativa. Esto es así porque $T_a > T_b = T_1$ y $S_a < S_b$, y la capacidad térmica en ese proceso politrópico se construye con la razón de $(\delta Q)_{ab} > 0$ y $dT < 0$. Entra calor y disminuye la temperatura. Esto no debe extrañar, ya que a ese estado final b, le corresponde un gran volumen y la gran expansión que efectuó implica que el sistema realizó mucho trabajo sobre el exterior. Entregó más *joules* por trabajo, que los que recibió en forma de calor. Consecuentemente disminuyó su energía interna y por ello su temperatura.

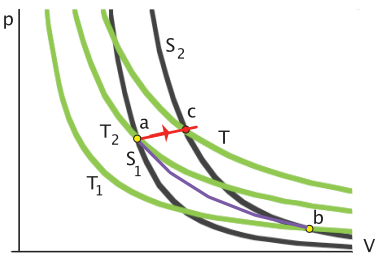


Fig.(3.8) Aquí se han trazado las adiabáticas S_1 y S_2, y las curvas isotérmicas $T_1 < T_2 < T$. Y como en la Fig.(3.7) se ha señalado el proceso $\overline{\mathbf{ab}}$ *y otro adicional el* $\overline{\mathbf{ac}}$.

También se puede observar en la *Fig.(3.8)* otro proceso señalado por **ac**, que inicia en **a** y que termina en **c**, en donde ahora el estado final c se encuentra en el exterior de las dos curvas isoterma-adiabática iniciales y justo en la adiabática asociada al estado final del anterior proceso **ab**. Esto significa que $S_a < S_c = S_b$, esto es se transfirió exactamente la misma cantidad de entropía. También entró calor $(\delta Q)_{ac} > 0$, pero en una cantidad diferente a la del proceso ab, ya que la temperatura aumentó, vea que $T_a < T_c = T$. Entonces la capacidad térmica asociada a ese proceso politrópico es positiva, $C_{ac} = (\delta Q)_{ac}/dT > 0$. De la *Fig.(3.8)* se puede apreciar que el sistema realizó una expansión más pequeña; no entregó tantos *joules* al exterior en forma de trabajo y por ello aprovechó más eficientemente los *joules* que entraron en forma de calor para aumentar la energía interna y por ello su temperatura.

El par de curvas isoterma-adiabática que se intersectan es el estado inicial **a**, definen las regiones en las cuales las capacidades térmicas son positivas o negativas, como se indica en la *Fig.(3.9)*. En particular al realizar una transferencia de calor a volumen constante, tendremos que el estado final se encuentra en la región correspondiente a $C_V > 0$; de igual manera cuando el proceso es a presión constante el estado final está en $C_p > 0$.

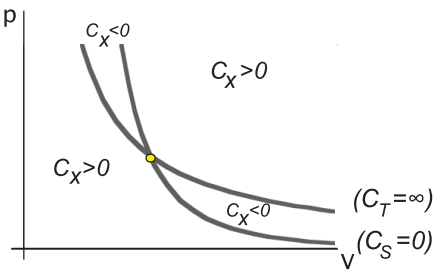


Fig.(3.9) Una isoterma y una adiabática al intersectarse definen cuatro regiones en donde $C_x < 0$ o $C_x > 0$, para el proceso politrópico $x = const.$ También se ha marcado el proceso adiabático, en donde $S = const.$, con $C_S = 0$ y el proceso isotérmico $T = const.$, con $C_T = \infty$.

Consideremos nuevamente la *Fig.(3.8)* y observemos que la localización del punto **c**, está asociado a la forma más eficiente de aprovechar los *joules* para hacer trabajo y consiste en evitar entrar a la región de capacidades térmicas negativas, para **no vaciar de energía interna** al sistema y que se aproveche de la mejor manera a los alrededores. Esto se consigue de dos formas: cuando **ac** es un

proceso isotérmico, o cuando **ac** es un proceso adiabático. Ahora nos damos cuenta que lo que se ha construido desde **a**, bordeando toda la región con $C_x < 0$, pero pasando por **b** para regresar a **a**, es un *ciclo de Carnot*.

Ahora determinemos la ecuación del proceso politrópico para un sistema simple arbitrario. Definiremos un proceso politrópico como aquél para el cual $\delta Q = CdT$, pero en donde C es una constante en el intervalo $(-\infty, +\infty)$. El caso $C_S = 0$ corresponde al proceso adiabático, el caso $C_T = \infty$ corresponde al proceso isotérmico.

De la definición del politrópico y de la primera ley tenemos que:

$$\delta Q = CdT = C_a + \left[A + \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T\right] da. \tag{3.24}$$

Por otro lado, con ayuda de la ecuación (3.13):

$$C_A - C_a = \left[A + \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T\right] \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A, \tag{3.13}$$

el paréntesis cuadrado, que aparece en ambas ecuaciones (3.13) y (3.24), puede expresarse en términos de la diferencia de capacidades asociadas al par (*Fuerza, desplazamiento*), $C_A - C_a$, y por ello al sustituirlo en (3.24), se obtiene:

$$(C - C_a)\, dT = (C_A - C_a) \left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A da.$$

De donde la ecuación del proceso politrópico en el espacio termodinámico (T, a), satisface:

$$dT + \frac{(C_A - C_a)}{(C_a - C)} \left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A da = 0. \tag{3.25}$$

Y la ecuación del proceso politrópico en términos de las variables (A, a) lo obtendremos de (3.25), suponiendo que $T = T(A, a)$, y resulta que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a dA + \frac{(C_A - C)}{(C_a - C)} \left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A da = 0. \tag{3.26}$$

Es claro que para conocer toda la trayectoria necesitamos integrar, por lo que es necesario conocer la forma funcional de los coeficientes. Si las variables $(A, a) = (p, V)$ entonces la ecuación (3.26) es:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{[C_p - C]}{[C_V - C]} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0. \tag{3.27}$$

Definamos el **índice**, n, del proceso politrópico como:

$$n = \frac{(C_p - C)}{(C_V - C)}. \tag{3.28}$$

En el caso de que el proceso politrópico sea un proceso adiabático $C = 0$ entonces $n = \gamma$. Si por otro lado, el gas que describimos es un gas ideal entonces los coeficientes están totalmente determinados, pues:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{V}{nR},$$

y

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{p}{nR}.$$

Y la ecuación (3.27) es:

$$\frac{dP}{p} = -n\frac{dV}{V},$$

en donde n es constante cuando el gas ideal es de capacidades térmicas constantes. La integración en el caso del politrópico es inmediata:

$$pV^n = constante.$$

El índice del politrópico depende del proceso, por ejemplo de (3.28) vemos que si es adiabático $n = \gamma$, si es isobárico (C= C_p) entonces $n = 0$ y si es isocórico (C=C_V) entonces $n = \infty$.

§18. Calores latentes, pfaffianos

Además de las capacidades térmicas que nos ocuparon en los anteriores dos incisos, también son importantes otras propiedades que son llamadas los **calores latentes**. Consideremos la generalización de la ecuación (3.8) para el caso de un sistema descrito por $n + 1$ variables y para el cual tenemos $n + 1$ ecuaciones de estado:

$$U = U(T, a_1, a_2, ..., a_n),$$

y

$$A_i = A_i(T, a_1, a_2, ..., a_n); \qquad i = 1, 2, ..., n.$$

Entonces de la primera ley de la termodinámica tenemos que:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_1,...,a_n} dT \; + \; \sum_{i=1}^{n} \left[A_i(T, a_1, a_2, ..., a_n) + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{T,...a_{i-1},a_{i+1},..} \right] da_i.$$

Definiremos a los calores latentes l_{a_i} como la cantidad de calor que es necesario ceder al sistema para producir un cambio en uno de los parámetros externos a_i manteniendo constantes tanto la temperatura T como el resto de las a_j, con $j \neq i$. esto es

$$l_{a_i} = \frac{(\delta Q)_{T,...a_{i-1},a_{i+1},..}}{da_i}.$$

De manera que con esta definición, la primera ley puede escribirse en términos de las capacidades térmicas y los calores latentes como

$$\delta Q = C_{a_1,a_2,\ldots a_n} dT + \sum_{i=1}^{n} l_{a_i} da_i. \tag{3.29}$$

A esta forma δQ, y otras similares que previamente hemos obtenido, que está escrita en términos de las diferenciales exactas de las variables de estado, que son las variables independientes, se le llama **forma Pfaffiana**. Recordemos que δQ no es una diferencial exacta, Q no es una variable de estado y sólo podemos decir que δQ es una infinitesimal.

En el caso de un sistema simple, dos grados de libertad, y con las dos ecuaciones de estado:

$$U = U(T, V), \qquad y \qquad p = p(T, V),$$

sólo hay un parámetro externo y el calor latente asociado es:

$$l_V = \frac{(\delta Q)_T}{dT} = p(T, V) + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T.$$

Y la diferencia de capacidades térmicas dada por (3.14) es

$$C_p - C_V = l_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V l_V \beta,$$

en donde β es el coeficiente de expansión térmico.

Note que para el gas ideal el calor latente asociado es la presión

$$l_V = p(T, V),$$

ya que la energía interna es sólo función de T.

§19. Interacción química, Ley de Hess

El calor cedido o absorbido durante una reacción química, cuando ocurre a volumen constante o a presión constante, es independiente de cualquier reacción intermedia y está determinado sólo por los estados inicial y final de las sustancias reaccionantes. Esta es la ley de Hess.[64] Pero como ahora disponemos de la primera ley, esta regla puede hacerse evidente muy fácilmente, veamos. De la primera ley sabemos que:

$$\delta Q = dU + p\, dV, \tag{3.30}$$

[64] Fisicoquímico suizo-ruso que encontró esta regla en 1840, antes de ser formulada la primera ley de la termodinámica.

en donde U representa como antes a la energía interna, pero del sistema multicomponente y consta de la suma de energias internas de cada uno de los compuestos químicos presentes en el estado de interés,[65] e igual para el volumen, V es el volumen total ocupado por las componentes antes de que ocurra la reacción. Si la reacción química, desde el estado inicial (i) al estado final (f), ocurre a volumen constante, como pasa en el interior de una celda de paredes fijas, entonces integrando la ecuación (3.30), el calor de la reacción a volumen constante es:

$$Q_V = U_f - U_i = \Delta U,$$

en donde el subíndice en Q_V indica, que el volumen V se mantuvo constante en el proceso. Consideremos la situación en la que dos sustancias, A y B, reaccionan, resultando los productos C y D. La ecuación de la reacción es:

$$aA + bB \to cC + dD,$$

en donde (a, b, c, d) son el número de moles de los componentes químicos, respectivos. Sea un recipiente rígido y cerrado que inicialmente contiene los *reactantes* A y B a temperatura T. Al final del proceso el recipiente contiene los *productos* de la reacción C y D, a la misma temperatura T, controlada por un baño térmico, pero seguramente a una presión diferente. Diremos que la reacción es *endotérmica* si $Q_V > 0$, y es *exotérmica* si $Q_V < 0$.[66].

Si el proceso se realiza en un recipiente con un pistón móvil para que la reacción ocurra a presión constante, tenemos que la integración de la ecuación (3.30) es:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_f - H_i = \Delta H,$$

en donde la entalpía H es:

$$H = U + pV.$$

Entonces los calores, Q_V y Q_p, de una reacción, que ocurre a volumen constante o a presión constante, respectivamente, están en términos de la energía interna de los compuestos químicos, o la entalpía de los compuestos químicos involucrados. De manera que el lado derecho de las ecuaciones es una función derivable de las variables termodinámicas, que ahora aprovecharemos.

A manera de ejemplo podemos preguntarnos: ¿cómo varía la cantidad de calor Q_x, con la temperatura? Hemos visto ya que el calor

[65] Es importante señalar nuevamente que U representa la suma de las energias internas de cada uno de los compuestos químicos involucrados en las reacciones.

[66] De acuerdo a la convención de signos indicada en la *Fig.(3.2)*.

de la reacción a volumen constante es $Q_V = U_f - U_i$ y para responder a la pregunta, es necesario derivar a ambos lados respecto de la temperatura, manteniendo el volumen constante, esto es:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V Q_V = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left[U_f - U_i\right]\right)_V = \left(C_V\right)_f - \left(C_V\right)_i ,$$

en donde

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V .$$

De manera que es necesario conocer la capacidad térmica a volumen constante, antes y después de la reacción, de las componentes químicas involucradas. Si la reacción se realiza a presión constante es claro que:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_p Q_p = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left[H_f - H_i\right]\right)_p = \left(C_p\right)_f - \left(C_p\right)_i ,$$

en donde:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p .$$

Las ecuaciones termoquímicas describen a una reacción química en términos de las energias internas de las sustancias reaccionantes y los calores absorbidos o cedidos. Pero es también importante especificar la fase en la que se encuentra esta sustancia, ya que para diferentes estados de agregación el contenido energético será diferente.

Por ejemplo, denotaremos por: $[AB]$, (AB) y $\{AB\}$, a la energía interna por unidad de masa, o mol, del compuesto AB en su fase sólida, líquida y gaseosa, respectivamente.

Otro ejemplo es: como una aplicación de la anterior definición, consideremos la combustión del carbón. Un dato es que la combustión completa del carbón produce $97\ kcal/mol$ y la combustión completa del monóxido de carbono produce $68\ kcal/mol$. Es decir, disponemos de carbón en estado sólido y para quemarlo lo que se hace es pulverizarlo y ponerlo en contacto con una atmósfera rica en oxígeno, gas oxígeno, y encenderlo con una simple chispa para obtener un gas.[67] Si la combustión es completa, el gas resultante es CO_2, y ha entregado toda la energía, es estable. El bióxido de carbono es peligroso porque al ser químicamente inerte, su presencia no se siente, no apesta, pero se respira. La combustión parcial del carbono es el monóxido de carbono, el cual no ha entregado toda

[67] Este estado inicial ¿corresponde a un estado metaestable? ¿Es parecido al cerillo que lo friccionamos para encenderlo?

la energía, es activo químicamente y lo sentimos; no es peligroso porque apesta. Esta información está en el par de ecuaciones termoquímicas:

$$\{CO_2\} - [C] - \{O_2\} = -97\ kcal/mol,$$

$$\{CO_2\} - \{CO\} - \frac{1}{2}\{O_2\} = -68\ kcal/mol.$$

De estas dos ecuaciones podemos obtener lo que ocurre con la combustión incompleta del carbón, si restamos ambas, resulta:

$$\{CO\} - [C] - \{O_2\} + \frac{1}{2}\{O_2\} = -97 + 68 = -29\ kcal/mol,$$

es decir:

$$\{CO\} - [C] - \frac{1}{2}\{O_2\} = -29\ kcal/mol.$$

Esto significa que en la combustión parcial del carbón, al formar monóxido de carbono, cuando el quemador está frío, entrega muy poca energía, 29 $kcal/mol$. Con este ejemplo se ha aplicado la *regla de Hess*. También con este ejemplo podemos ilustrar que $97\ kcal/mol$ es también la *energía de formación* de la molécula CO_2 a partir del carbón C y del oxígeno molecular O_2.

Consideremos ahora un gramo mol de monóxido de carbono y medio gramo mol de oxígeno en un cilindro con un pistón, a una temperatura de 25^oC, $(298K)$, y a una atmósfera de presión. Este es el estado inicial de la mezcla y cada gas se comporta como un gas ideal y ejerce una presión total igual a la suma de presiones parciales: $p = p_{CO} + p_{O_2}$, inicialmente, porque al final sólo hay una componente química.

a) supongamos que el pistón es libre de moverse y con una chispa iniciamos la reacción de los gases, para formar un mol de dióxido de carbono, como se indica en la ecuación:

$$\{CO\} + \frac{1}{2}\{O_2\} \to \{CO_2\}.$$

Esto representa la combustión completa del CO y veremos que la cantidad de energía que entrega es grande. Calculemos el cambio en el volumen: ya que la reacción empieza con $n_i = 3/2$ de mol de gas y termina con un mol de gas CO_2, $n_f = 1$. Recuerde que la constante universal de los gases vale $R = 0.08205\ litros\ atm/kelvin\ mol$:

$$\Delta V_{reac} = V_f - V_i = (n_f - n_i)\,\frac{RT}{p} \sim -12.6\ litros,$$

vemos que ocurrió una contracción. Para que su temperatura sea constante es necesario que el recipiente se encuentre en contacto

con un baño a temperatura de 25 ^oC, y se detecta que se entrega al exterior:

$$Q_p = \Delta H_{reac} = -67,636 \frac{cal}{mol},$$

es exotérmica. Note que ambos estados termodinámicos, inicial y final, caracterizados por (T, p), son los mismos, pero corresponden a compuestos químicos diferentes. Veamos el valor de la diferencia de energía interna:

$$\Delta U_{reac} = Q_p - p\Delta V_{reac} = \Delta H_{reac} - (n_2 - n_1)RT = -67,340 \ \frac{cal}{mol} = Q_v,$$

como si el proceso fuera a volumen constante. Y entonces la presión asociada a ese estado final de la combustión es:

$$p_f = n_2 \frac{RT}{V_1} = \frac{n_2}{n_1} \ p = \frac{2}{3} atm.$$

• *Entalpía de combustión.*

Los últimos dos ejemplos que acabamos de presentar corresponden a la combustión completa del carbón, que produce $97kcal$ por cada $grmol$, que es la combustión más importante que usamos. Sin embargo, el proceso de oxidación de los metales es otro proceso de combustión y de entrega de energía que se realiza muy lentamente. Otros son la quema del metano, etc. En cualquier caso debemos poder construir ecuaciones, como las que se mostraron, para obtener información acerca de los pasos intermedios.

• *Entalpía de fusión.*

Para el hielo, el calor de fusión a presión de una atmósfera, es $q_p = 80 \ cal/gr$, deber ser igual a:

$$q_p = (H_2O) - [H_2O] + p\,(v_l - v_s)\,,$$

es decir la diferencia de energias internas entre ambas fases es:

$$(H_2O) - [H_2O] = q_p - p\,(v_l - v_s) = 80 \frac{cal}{gr} + 0.091 \frac{atm \ cm^3}{gr},$$

en donde se ha introducido la información de que el hielo flota en su propio líquido, es decir que:

$$(v_l - v_s) = -0.091 \ \frac{cm^3}{gr},$$

que es despreciable frente a la primera contribución.

• *Entalpía de formación*

Consiste en determinar la diferencia en la energía interna o la entalpía, dependiendo de cómo se realice la reacción, entre un compuesto químico y sus elementos constituyentes. Y un ejemplo es:

$$\{CO_2\} - [C] - \{O_2\} = -97\ kcal/mol$$

• *Entalpía de solución.*

Durante la solución de compuestos químicos ocurren efectos térmicos y la energía interna de la solución en general es diferente de la suma de la energía interna de los compuestos, el solvente puro y el soluto, por separado. Es necesario medir la entalpía H, de solución, agregando solvente a una cantidad conocida de soluto y medir el calor cedido o absorbido durante este proceso. Usualmente el estado de referencia es solvente puro y soluto a $25\ ^oC$

• *Entalpía de atomización.*

Es el valor de la entalpía en el proceso de disociación molecular. Por ejemplo en la reacción:

$$\frac{1}{2}\{O_2\} \to \{O\},$$

el cambio de entalpía es

$$\Delta H = 59\ \frac{kcal}{gr - mol}.$$

§20. Ciclo de Carnot

Hay muchos procesos cíclicos y entre ellos el más importante, por su simplicidad y por sus fuertes implicaciones, es el ciclo de **Carnot**. El ciclo de Carnot efectuado por un gas se muestra en la *Fig.(3.10)*, como la secuencia de procesos cuasiestáticos, reversibles, dos isotermas y dos adiabáticas, $\overline{\text{abcda}}$, que realiza la sustancia que trabaja, el gas, y que corresponden a los procesos frontera de las capacidades térmicas negativas, como se discutió en §17.

El sistema termodinámico se encuentra inicialmente en el estado **a** y está en contacto térmico y en equilibrio con un baño térmico a temperatura alta T_2. Para conseguir el proceso $\overline{\text{ab}}$ es necesario reducir la presión de manera que en el curso de la expansión, la temperatura sea constante. Entonces el proceso $\overline{\text{ab}}$ es un proceso isotérmico y a lo largo de ese proceso recibe del baño térmico a temperatura alta Q_2 *joules* en forma de calor y realiza también trabajo, que más adelante calcularemos. El siguiente proceso $\overline{\text{bc}}$ se consigue aislando adiabáticamente al sistema y nuevamente reduciendo la presión, de manera que el sistema realiza una expansión adiabática,

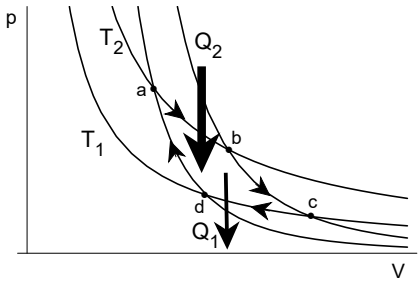


Fig.(3.10) El ciclo $\overline{\mathbf{abcda}}$ *es el ciclo de Carnot en el espacio* (p, V)*. Construido con dos isotermas* $T_1 < T_2$ *y dos adiabáticas, generadas por las ecuaciones de estado del gas ideal. A lo largo del proceso isotérmico a temperatura alta,* $\overline{\mathbf{ab}}$*, entra* Q_2*. Y a lo largo del proceso isotérmico a temperatura baja,* $\overline{\mathbf{cd}}$*, sale* Q_1*. Note que el ciclo se recorre en sentido de las manecillas del reloj.*

cuasiestática, reversible. La temperatura disminuye hasta el valor, digamos, T_1. A lo largo del proceso $\overline{\mathbf{bc}}$ el sistema realiza trabajo adiabático que también más adelante calcularemos. Hasta ahora, el sistema ha recibido del exterior calor a temperatura alta y entregado trabajo mecánico a los alrededores.

¿Pero qué clase de alrededores son aquellos que reciben o entregan trabajo mecánico? En este momento es necesario señalar que acoplado a la máquina térmica de Carnot, no sólo tenemos los baños térmicos, uno a temperatura alta y otro a temperatura baja, también hay un sistema mecánico que es capaz de recibir, almacenar y devolver *sin pérdida* los *joules* recibidos por realización de trabajo. La clase de sistema mecánico que resulta cuando por ejemplo, se comprime un resorte en el que no hay pérdidas por calentamiento, porque no hay disipación, es un resorte puro, es un sistema mecánico puro, *ideal en el sentido mecánico*. Hemos visto que dependiendo de la naturaleza del sistema termodinámico tendremos una u otra expresión para el trabajo, de manera que un sistema magnético nos entregará trabajo magnético que será necesario almacenar adecuadamente también en un sistema *mecánico ideal*, que no exhiba disipación, porque de otra forma se transformaría en un sistema termodinámico y nunca nos devolverá todo el trabajo que le cedimos.

De la misma manera que un baño térmico no exhibe ninguna característica mecánica, así el sistema mecánico puro, ideal, no exhibe ninguna característica térmica. El baño térmico transfiere en-

ergía en forma de calor Q. Y el sistema mecánico puro es también un baño desde donde se transfiere energía en forma de trabajo W, pero como es un sistema puramente mecánico, su entropía será cero, ya que nunca ha aceptado ni aceptará entrada de calor.[68]

Regresemos al ciclo de Carnot y veamos que ahora ese sistema mecánico puro nos devolverá parte del trabajo para comprimir el gas desde el estado **c** y para ello, pondremos al gas en contacto con un baño térmico a temperatura baja T_1. Ya que estamos comprimiendo, estamos entregando energía al sistema y para que su temperatura no aumente, el sistema necesariamente entregará Q_1 *joules* al baño. El volumen mínimo asociado a esta compresión isotérmica, esto es el que le corresponde al estado **d**, debeá ser aquél que permita cerrar el ciclo con el proceso adiabático de regreso, **da**.

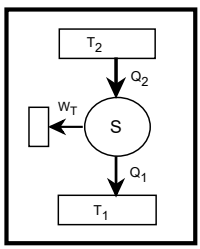


Fig.(3.11) Los dispositivos experimentales que se requieren para hacer operar una máquina de Carnot se encuentran totalmente aislados, este es el universo termodinámico. Que consta de dos baños térmicos que no cambian su temperatura pero sí su contenido energético después de cada ciclo. Tenemos un sistema mecánico ideal que almacena la energía que le proporciona la máquina cada ciclo.

El ciclo de Carnot para un gas, se indica en la *Fig.(3.10)* y el esquema del universo termodinámico involucrado se indica en la *Fig.(3.11)*, en donde se señalan a los baños de temperatura fija, al sistema S que realiza el ciclo, las cantidades de calor intercambiadas en los procesos isotérmicos y finalmente el trabajo total, W_T, realizado por la máquina y que al final del ciclo se encuentra almacenado en un sistema mecánico puro.

Notemos que al final de un ciclo, el sistema S no ha cambiado para nada, en tanto que los baños térmicos sí, pues el de alta temperatura, T_2, tiene menos energía interna que al inicio del ciclo, ya que cedió Q_2, y el de baja temperatura, T_1, ha aumentado su energía

[68] Tampoco en él se creará entropía, pero la creación de entropía es tema del siguiente capítulo.

interna porque absorbió Q_1; todo esto sin modificar su temperatura, pues así son los baños térmicos. Además el sistema mecánico puro tiene almacenada toda la energía que la máquina de Carnot le cedió. Lo que finalmente interesa es tener un balance de energía que permita especificar cuántos *joules* fueron transformados en trabajo.

Sabemos que en el caso de un gas, el trabajo es la integral de pdV a lo largo del proceso, que en el espacio (p, V) está representado geométricamente por el área bajo el proceso y si el proceso es un ciclo, el trabajo total es el área encerrada por el ciclo. Así que la integral a lo largo del ciclo aplicado a la primera ley —esto ya lo hemos visto—, resulta:

$$\oint dU = \oint \delta Q - \oint \delta W = Q_T - W_T,$$

pero ya que U es una variable de estado

$$\oint dU = 0,$$

entonces:

$$Q_T = W_T,$$

en donde:

$$Q_T = \oint \delta Q = Q_1 + Q_2.$$

Cuando se describió el ciclo de Carnot se insistió en que los procesos eran cuasiestáticos[69] y, siendo aún más restrictivos, reversibles. Esto es, si tratamos que el sistema siga cada uno de los pasos por el mismo camino pero de regreso, el sistema lo hará y necesariamente las cantidades de trabajo y calor intercambiadas con los alrededores serán en magnitud las mismas, pero con los signos cambiados. Así que, ahora esto ya no es una máquina, porque debemos darle energía en forma de trabajo y lo que hace es, operar como un refrigerador. Del baño a temperatura baja toma calor para entregar más *joules*, $Q_2 = W_T + Q_1$ al baño a temperatura alta.

Cuando acoplamos una máquina de Carnot con un refrigerador de Carnot trabajando entre las mismas dos fuentes o baños térmicos, como se ilustra en la *Fig.(3.12)*, tendremos que, al final de un ciclo, el universo termodinámico ha regresado al estado inicial. Esto es, si los procesos son cuasiestáticos y reversibles, podemos regresar invirtiendo los procesos. Para que los procesos sean cuasiestáticos y, además reversibles, es necesario incluir en el universo termodinámico todos los dispositivos que el experimental requiera para manipular de esa manera al sistema. Pero por supuesto que

[69] Una máquina que realiza un ciclo descrito con procesos cuasiestáticos tiene potencia cero.

estos son experimentos de pizarrón y necesitamos de esos dispositivos para calcular todos los intercambios, como lo haremos en los siguientes cuatro ejemplos. Los procesos reales, los que se realizan en el laboratorio aunque sea controladamente, son procesos que ocurren en el tiempo y tienen una duración finita, no son cuasiestáticos. Además, seguramente hay fricción y por ello disipación y entonces no son reversibles. Lo que hemos dicho de la *Fig.(3.12)*, potencialmente es el teorema de Carnot y se requiere por supuesto de la irreversibilidad, que no hemos tocado, para llegar a la segunda ley.

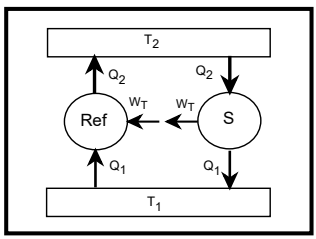


Fig.(3.12) Una máquina reversible de Carnot se encuentra acoplada a un refrigerador reversible de Carnot. Lo que una hace el otro lo deshace.

Cuatro ejemplos:

I gas ideal

Ahora calcularemos todos los intercambios de energía que ocurren en el ciclo de Carnot cuando la sustancia que trabaja es un gas ideal. Sabemos que el ciclo de Carnot está constituido por dos isotermas y dos adiabáticas y conocemos las ecuaciones asociadas a cada uno de estos procesos, de manera que tenemos todo para calcular. En este ejemplo nos referiremos a la *Fig.(3.10)*. Al calcular el trabajo total vemos que hay una contribución por cada sección del ciclo:

$$W_T = \oint \delta W = \oint p(T,V)dV = W_{\mathbf{ab}} + W_{\mathbf{bc}} + W_{\mathbf{cd}} + W_{\mathbf{da}}.$$

En donde el trabajo isotérmico $\overline{\mathbf{ab}}$, realizado a temperatura alta T_2, resulta:

$$W_{\mathbf{ab}} = \int_{V_\mathbf{a}}^{V_\mathbf{b}} p(T_2,V)dV = nRT_2 \int_{V_\mathbf{a}}^{V_\mathbf{b}} \frac{dV}{V} = nRT_2\, ln\frac{V_\mathbf{b}}{V_\mathbf{a}} > 0,$$

que es positivo porque $V_{\mathbf{b}} > V_{\mathbf{a}}$, de manera que entrega *joules* al exterior, ya que ocurrió una expansión isotérmica del gas. El trabajo en el proceso isotérmico $\overline{\mathbf{cd}}$, a temperatura baja $T_1 < T_2$, resulta:

$$W_{\mathbf{cd}} = nRT_1 \; ln\frac{V_{\mathbf{d}}}{V_{\mathbf{c}}} < 0,$$

y es negativo porque $V_{\mathbf{d}} < V_{\mathbf{c}}$, recibe trabajo desde el exterior en esta compresión isotérmica del gas. Veamos ahora los trabajos asociados a los procesos adiabáticos $\overline{\mathbf{bc}}$ y $\overline{\mathbf{da}}$. La ecuación que nos permitió parametrizar el espacio (p, V) con superficies adiabáticas, está dada por (3.23), cuya dependencia con el volumen es:

$$p = \frac{\kappa_i}{V^\gamma},$$

y en donde κ_i es una constante asociada a la adiabática-i. Entonces el trabajo adiabático $\overline{\mathbf{bc}}$, correspondiente a la adiabática alta, es:

$$W_{\mathbf{bc}} = \int_{V_{\mathbf{b}}}^{V_{\mathbf{c}}} p_{(adiabatica)} dV = \kappa_2 \int_{V_{\mathbf{b}}}^{V_{\mathbf{c}}} \frac{dV}{V^\gamma}.$$

Ya que:

$$\frac{dV}{V^\gamma} = \frac{1}{(1-\gamma)} dV^{(1-\gamma)},$$

la integral resulta:

$$W_{\mathbf{bc}} = \frac{\kappa_2}{(1-\gamma)} V^{(1-\gamma)} \; |_{V_{\mathbf{b}}}^{V_{\mathbf{c}}} = \frac{1}{(1-\gamma)} \left(p_{\mathbf{c}} V_{\mathbf{c}} - p_{\mathbf{b}} V_{\mathbf{b}}\right),$$

en donde hemos empleado nuevamente la ecuación de la adiabática para hacer que aparezca explícitamente la presión p, y finalmente:

$$W_{\mathbf{bc}} = \frac{nR}{(\gamma - 1)} \left(T_2 - T_1\right) > 0,$$

en donde hemos empleado la ecuación del gas ideal para escribir el trabajo en términos de las temperaturas. Podemos observar también que el coeficiente $nR/(\gamma - 1) = C_V$ y de la ecuación de estado calórica $U = U_0 + C_V T$, el anterior trabajo adiabático puede expresarse como $W_{\mathbf{bc}} = -\Delta U$, calculada entre los estados final e inicial, como era de esperar de la primera ley. Es clara la razón de la última igualdad, ya que el proceso $\overline{\mathbf{bc}}$ es adiabático, el trabajo realizado debe ser a expensas de la energía interna del gas ideal.

De igual manera tenemos que para el proceso adiabático $\overline{\mathbf{da}}$, el trabajo resulta:

$$W_{\mathbf{da}} = \frac{1}{(1-\gamma)} \left(p_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{a}} - p_{\mathbf{d}} V_{\mathbf{d}}\right) = C_V \left(T_1 - T_2\right) < 0.$$

Note que en los dos procesos adiabáticos $\overline{\mathbf{bc}}$ y $\overline{\mathbf{da}}$, los trabajos son iguales en magnitud pero de signos opuestos y se cancelan en la expresión para W_T. Note además que en los procesos isotérmicos $\overline{\mathbf{ab}}$ y $\overline{\mathbf{cd}}$, la energía interna es constante y consecuentemente los trabajos realizados $W_{\mathbf{ab}} = Q_2$ y $W_{\mathbf{cd}} = Q_1$. Así que el trabajo total realizado en el ciclo completo es:

$$W_T = W_{\mathbf{ab}} + W_{\mathbf{cd}} = Q_1 + Q_2 = Q_2 - |Q_1| = Q_T.$$

Ahora definiremos a la **eficiencia** de una máquina como la razón entre el trabajo total ralizado W_T, y la cantidad de calor Q_2 que entra desde el baño a temperatura alta. Esto es

$$\eta \equiv \frac{W_T}{Q_2}.$$

Por supuesto que, entre más cercano sea el valor de W_T a Q_2, más eficiente será la máquina. ¿Hay algún límite? ¿La eficiencia puede ser la unidad? ¿Es posible transformar todo el calor tomado de una fuente térmica y transformarlo integramente en trabajo? Las respuestas a estas preguntas, que se las planteó Sadi Carnot, nos llevarán a la segunda ley de la termodinámica y lo único que podemos hacer por ahora, es continuar con las implicaciones de la primera ley, proseguir con este cálculo y con los siguientes tres ejemplos.

De la definición de la eficiencia y de las cantidades que ya hemos calculado podemos obtener que:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}, \tag{3.31a}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}\left[ln\left(\frac{V_{\mathbf{c}}}{V_{\mathbf{d}}}\right) \ / \ ln\left(\frac{V_{\mathbf{b}}}{V_{\mathbf{a}}}\right)\right].$$

Pero ya que los estados b y c se encuentran sobre la misma adiabática, así como los estados d y a están en otra, deben de satisfacer la ecuación (3.20), que implica para cada adiabática que

$$T_2 V_{\mathbf{b}}^{\gamma-1} = T_1 V_{\mathbf{c}}^{\gamma-1},$$

$$T_2 V_{\mathbf{a}}^{\gamma-1} = T_1 V_{\mathbf{d}}^{\gamma-1}.$$

Dividiendo una ecuación por la otra, resulta que:

$$\frac{V_{\mathbf{b}}}{V_{\mathbf{a}}} = \frac{V_{\mathbf{c}}}{V_{\mathbf{d}}}.$$

Entonces la expresión para la eficiencia de una máquina de Carnot, cuya sustancia que trabaja es un gas ideal, se reduce a:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \tag{3.31b}$$

De este resultado vemos que la eficiencia de la máquina de Carnot, es independiente de la naturaleza de la sustancia y depende únicamente de las temperaturas de los dos baños térmicos con los que interacciona. Aparentemente —todo parece indicarlo— aquí hay una **ley universal**.

Ahora obtendremos una expresión que pudo haberse escrito desde antes para el ciclo de Carnot, pero este es un buen momento: de la expresión para la eficiencia (3.31a) y el resultado del cálculo para el gas ideal dado por (3.31b), resulta la igualdad:

$$1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

de donde obtenemos que la máquina de Carnot intercambia calor con los baños en cantidades tales que, se cumple la relación:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \qquad (3.32).$$

Esta expresión la podemos escribir como la integral en el ciclo de Carnot con el integrando $\delta Q/T$, esto es:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \qquad (3.33)$$

Nuevamente observamos que la ecuación (3.33) es consecuencia de la primera ley de la termodinámica aplicada a un gas ideal sobre el que se ha realizado un proceso cíclico de Carnot. La introducción de la irreversibilidad introducirá fuertes prohibiciones que modificará la ecuación (3.33), transformándola en la llamada desigualdad de Clausius.

Ahora es importante preguntarse por el origen de esa **ley universal**. Si la eficiencia de la máquina de Carnot es un resultado universal porque usamos un gas ideal —que es un sistema diluido, con comportamiento universal— o es la eficiencia del ciclo de Carnot mismo, que es universal, sin importar la clase de sustancia que realiza la transformación.

II Paramagneto

Ahora consideraremos una máquina cuya sustancia que trabaja es de naturaleza fisica muy diferente a la del ejemplo anterior. El intermediario en la transformación de calor en trabajo en el ciclo de Carnot será una sólido magnético de Curie. Las ecuaciones de estado térmica y calórica de un paramagneto, de capacidades térmicas constantes, son:

$$M = \frac{C}{T}\, H, \qquad\qquad U = U(T) = C_M T.$$

Nuevamente con ayuda de la primera ley podemos construir la expresión:

$$\frac{\delta Q}{T} = C_M \frac{dT}{T} - \frac{1}{C} M dM = d\left\{ C_M ln(T) - \frac{M^2}{2C} \right\} = dS. \tag{3.34}$$

Integrando desde un estado de referencia a otro arbitario, resulta S, que es:

$$S = S(T, M) = S_0 + C_M ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{1}{2C}\left(M^2 - M_0^2\right). \tag{3.35}$$

Nuevamente, igual que en el caso del gas ideal, S es una nueva variable de estado, pero no sabemos qué es fisicamente, aunque la diferencial de S está conectada con la cantidad infinitesimal de calor transferido en el proceso, $dS = \delta Q/T$. Vemos que la entropía del paramagneto, al igual que el gas ideal, corresponde a un sistema simple de dos grados de libertad.

De manera que, si el proceso infinitesimal es adiabático, $\delta Q = 0$, debe cumplirse que $dS = 0$, o sea que S es constante. Y de la ecuación (3.35) podemos obtener que la temperatura como función de la magnetización y la entropía, $T = T(M, S)$, que es:

$$T = T_0 \exp\{\frac{S - S_0}{C_M} + \frac{M^2 - M_0^2}{2CC_M}\}. \tag{3.36}$$

De esta expresión podemos obtener también la relación entre el campo magnético, la magnetización y la entropía si sustituimos (3.36) en la ecuación de Curie[70]

$$H = \frac{T_0}{C} \exp\{\frac{S - S_0}{C_M} - \frac{M_0^2}{2CC_M}\} M \exp\{\frac{M^2}{2CC_M}\} = \kappa_i M \exp\{\frac{M^2}{2CC_M}\}, \tag{3.37}$$

en donde κ_i, es la constante que caracteriza a la adiabática *i*. Disponemos ya de las ecuaciones que nos permiten definir a los procesos isotérmicos y adiabáticos con los que construiremos el ciclo de Carnot realizado sobre el paramegneto. Recordemos que la expresión para el trabajo de polarización magnética del material es $\delta W = -H(T, M)dM$, de manera que el ciclo de esta máquina en el espacio (H, M), deberá ser recorrido en el sentido opuesto al movimiento de las manecillas del reloj, como se ilustra en la *Fig.(3.13)*.

Calculemos ahora el trabajo a lo largo del proceso **ab**, de desmagnetización isotérmica, $W_{\mathbf{ab}}$, a temperatura T_2, alta. Ya que la energía interna es función sólo de T, también U permanece constante. Y

[70] Recuerde que la ecuación de Curie es $M = (C/T)H$.

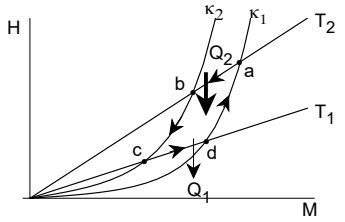


Fig.(3.13) El ciclo $\overline{\mathbf{abcda}}$ *es el ciclo de Carnot en el espacio* (H, M)*. Construido con dos isotermas* $T_1 < T_2$ *y dos adiabáticas, generadas por las ecuaciones de estado del paramagneto ideal. A lo largo del proceso isotérmico a temperatura alta,* $\overline{\mathbf{ab}}$*, entra* Q_2*. Y a lo largo del proceso isotérmico a temperatura baja,* $\overline{\mathbf{cd}}$*, sale* Q_1*. Note que el ciclo se recorre en sentido contrario a las manecillas del reloj.*

como realiza trabajo, es necesario que reciba la misma cantidad de *joules* en Q_2, desde el baño a temperatura alta. Entonces:

$$W_{\mathbf{ab}} = -\int_{M_{\mathbf{a}}}^{M_{\mathbf{b}}} H(T_2, M)dM = -\left(\frac{T_2}{C}\right)\int_{M_{\mathbf{a}}}^{M_{\mathbf{b}}} MdM,$$

$$W_{\mathbf{ab}} = -\left(\frac{T_2}{2C}\right)\left(M_{\mathbf{b}}^2 - M_{\mathbf{a}}^2\right) = Q_2 > 0.$$

De igual manera para el otro proceso isotérmico, el paramagneto está en contacto con el baño térmico a temperatura baja T_1. Recibe trabajo magnético desde el exterior y ya que la energía U es constante, es necesario que entregue la misma cantidad de *joules* en Q_1 al baño. Y tenemos entonces que:

$$W_{\mathbf{cd}} = -\int_{M_{\mathbf{c}}}^{M_{\mathbf{d}}} H(T_1, M)dM = -\left(\frac{T_1}{2C}\right)\left(M_{\mathbf{d}}^2 - M_{\mathbf{c}}^2\right) = Q_1 < 0.$$

Que son las cantidades que requerimos en la eficiencia:

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \left(\frac{T_1}{T_2}\right)\frac{(M_{\mathbf{d}}^2 - M_{\mathbf{c}}^2)}{(M_{\mathbf{a}}^2 - M_{\mathbf{b}}^2)}.$$

Nuevamente tenemos que establecer la conexión entre los estados conectados por la misma adiabática. Empleando la ecuación de la adiabática (3.36), obtenemos que para los estados **a** y **d**, debe cumplirse que:

$$\kappa_1 = T_2 \exp\left\{-\frac{M_{\mathbf{a}}^2}{2CC_M}\right\} = T_1 \exp\left\{-\frac{M_{\mathbf{d}}^2}{2CC_M}\right\}. \qquad (3.38a)$$

Y para los estados **b** y **c**, debe cumplirse que:

$$\kappa_2 = T_2 \exp\left\{-\frac{M_{\mathbf{b}}^2}{2CC_M}\right\} = T_1 \exp\left\{-\frac{M_{\mathbf{c}}^2}{2CC_M}\right\}. \qquad (3.38b)$$

La relación entre las ecuaciones (3.38a) y (3.38b), implica que:

$$\left(M_{\mathbf{d}}^2 - M_{\mathbf{c}}^2\right) = \left(M_{\mathbf{a}}^2 - M_{\mathbf{b}}^2\right).$$

Entonces, finalmente la eficiencia de una máquina de Carnot que trabaja entre T_2 y T_1 y cuya sustancia que trabaja es una sal paramagnética, es:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

De donde vemos que es la misma ecuación (3.31b), que obtuvimos para el gas ideal, pues no hay ningún indicio en η, de las constantes que caracterizan al paramagneto.

III Radiación electromagnética

Ahora veremos un ciclo de Carnot en donde la sustancia que trabaja es la radiación electromagnética, en equilibrio térmico. Posteriormente estudiaremos este sistema más detenidamente aunque es posible adelantar algunas observaciones generales, por ejemplo:
i) En primer lugar tenemos que confinar a la radiación mediante cierto tipo de paredes. Esperamos preparar al sistema termodinámico de manera que en el interior de ese volumen, V, sólo haya radiación electromagnética en equilibrio y no haya gas. Denotaremos a la energía interna de la radiación, en ese volumen, por U. Podemos esperar que la radiación en equilibrio térmico esté caracterizada por la temperatura, la presión, el volumen que ocupa y la energía interna. Para un gas cuya masa está definida, así como el número de moles o el número de partículas, podemos definir la energía por partícula, U/N. **No** puede hacerse lo mismo para la radiación. Para la radiación electromagnética en equilibrio térmico, sólo podemos definir la energía por volumen, U/V, como una de otras propiedades intensivas, la energía intensiva, $u(T) = U/V$.
ii) De la teoría electromagnética se puede demostrar que la presión ejercida por la radiación y la densidad de energía $u = U/V$, energía por unidad de volumen, satisfacen la relación:

$$p = \frac{1}{3}u. \qquad (3.39)$$

Pero lo que no se puede demostrar, es que la densidad de energía u, es una función sólo de T. Puede afirmarse que experimentalmente

resulta que: $u = u(T)$. Entonces vemos que un proceso isotérmico coincide con un proceso isobárico.

iii) También tenemos que saber que la ley de Stefan-Boltzmann, que determina la relación entre la densidad de energía y la temperatura, es

$$u(T) = aT^4, \tag{3.40}$$

en donde

$$a = 7.64 \times 10^{-15} \frac{erg}{cm^3\ kelvin^4}$$

es una constante relacionada[71] con la constante de Stefan-Boltzmann $\sigma = ac/4$, en donde c es la velocidad de la luz.

De ambas ecuaciones podemos escribir que

$$p = \frac{U}{3V} = \frac{1}{3}aT^4, \tag{3.41}$$

y

$$U = 3pV = aT^4V. \tag{3.42}$$

Es claro que debemos ahora determinar la ecuación del proceso adiabático para la radiación en equilibrio térmico y por supuesto que requerimos de la primera ley $dU = \delta Q - pdV$, pero notemos que de (3.42), se sigue que:

$$dU = 3Vdp + 3pdV.$$

De esta expresión podemos construir la razón $\delta Q/T$ para obtener que:

$$\frac{\delta Q}{T} = 3\frac{V}{T}dp + 4\frac{p}{T}dV. \tag{3.43}$$

Y con ayuda de (3.41) podemos expresar a T en términos de la presión:

$$T = \left(\frac{3p}{a}\right)^{1/4}, \tag{3.44}$$

y al sustituirla en (3.43), obtendremos que:

$$\frac{\delta Q}{T} = \left(\frac{a}{3}\right)^{1/4}\left\{3V\frac{dp}{p^{1/4}} + 4p^{3/4}dV\right\} =$$

$$= d\left\{4\left(\frac{a}{3}\right)^{1/4}p^{3/4}V\right\} = dS.$$

Nuevamente, no sabemos qué cosa es S, físicamente, pero su diferencial exacta está conectada con la transferencia infinitesimal de calor δQ dividido por la temperatura a la que se transfiere, de hecho es la entropía de la radiación térmica. A la función $S = S(p, V)$ la

[71] La relación se establece en §52.

podemos determinar por integración indefinida, salvo constantes, resultando:

$$S = 4\left(\frac{a}{3}\right)^{1/4} p^{3/4} V. \tag{3.45}$$

De donde podemos expresar a la presión en términos de (S, V) como:

$$p = \left(\frac{3}{a}\right)^{1/3} \left(\frac{S}{4V}\right)^{4/3}. \tag{3.46}$$

En el caso de que el proceso sea adiabático la $\delta Q = 0$, consecuentemente S debe ser constante y la ecuación del proceso adiabático en el espacio termodinámico (p, V), es:

$$p = \frac{\kappa_i}{V^{4/3}}, \tag{3.47}$$

en donde κ_i nos permite parametrizar a las adiabáticas, como ya lo hemos hecho antes. Notemos que la presión es inversamente proporcional al volumen elevado a la $4/3$, esto es, las adiabáticas son también hipérbolas. El exponente $4/3$, a diferencia del gas ideal, nada tiene que ver con la relación entre las capacidades térmicas $\gamma = C_p/C_V$, es más en el caso de la radiación $C_p = \infty$. La ecuación de la adiabática (3.47), fácilmente puede expresarse en términos de T y V, empleando para ello a (3.41), resultando:

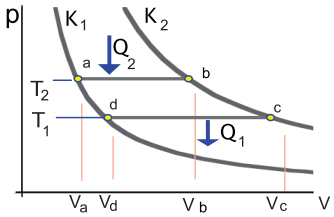
$$T^3 V = \left(\frac{3\kappa_i}{a}\right)^{3/4} = K_i. \tag{3.48}$$

Veremos en el *Capítulo nueve*, que justamente este proceso adiabático puede ser reescrito en términos de las frecuencias del campo de la radiación electromagnética en equilibrio térmico, generando la **ley de Wien**, ya que cuando ocurre una expansión adiabática, ocurre también una redistribución de energía en cada uno de los modos de oscilación del campo, pero de una forma muy específica.

Pero ahora nos ocupa el ciclo de Carnot y su eficiencia y, de las expresiones que hemos obtenido, ya podemos hacer el esquema del ciclo de Carnot en el espacio termodinámico (p, V) y evaluar las cantidades de calor intercambiadas a la temperatura alta T_2 y a la baja T_1. Pero recordemos que para la radiación, los procesos isotérmicos son también isobáricos y que las adiabáticas son hipérbolas. Entonces, es fácil construir el ciclo de Carnot.

Así es que, a lo largo del proceso $\overline{\mathbf{ab}}$ ocurre una expansión isotérmica-isobárica de la radiación a temperatura alta T_2, y de la primera ley podemos obtener que:

$$Q_2 = U_{\mathbf{b}} - U_{\mathbf{a}} + \int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} p(T_2) dV,$$



El ciclo $\overline{\mathbf{abcda}}$ es el ciclo de Carnot en el espacio (p, V). Construido con dos isotermas $T_1 < T_2$ y dos adiabáticas, generadas por las ecuaciones de estado de la radiación electromagnética en equilibrio térmico.

$$Q_2 = \{u(T_2) + p(T_2)\}\,(V_{\mathbf{b}} - V_{\mathbf{a}}) = \frac{4}{3}aT_2^4\,(V_{\mathbf{b}} - V_{\mathbf{a}}) > 0.$$

De manera similar para el proceso $\overline{\mathbf{cd}}$ obtenemos que:

$$Q_1 = \{u(T_1) + p(T_1)\}\,(V_{\mathbf{d}} - V_{\mathbf{c}}) = \frac{4}{3}aT_1^4\,(V_{\mathbf{d}} - V_{\mathbf{c}}) < 0.$$

Y la eficiencia:

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 + \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^4 \frac{(V_{\mathbf{d}} - V_{\mathbf{c}})}{(V_{\mathbf{b}} - V_{\mathbf{a}})}.$$

De nuevo es necesario introducir la información que permite conectar los estados que se encuentren sobre las mismas adiabáticas. En el caso de los estados b y c de la ecuación (3.48), obtenemos que:

$$T_2^3 V_{\mathbf{b}} = T_1^3 V_{\mathbf{c}},$$

y también para los estados d y a, obtenemos:

$$T_1^3 V_{\mathbf{d}} = T_2^3 V_{\mathbf{a}}.$$

De la relación entre las anteriores dos ecuaciones resulta:

$$\frac{(V_{\mathbf{d}} - V_{\mathbf{c}})}{(V_{\mathbf{b}} - V_{\mathbf{a}})} = -\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^3.$$

Y la efiencia para el ciclo de Carnot realizado con la radiación térmica es:

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

que nuevamente es independiente de la sustancia que realizó el ciclo. Hemos trabajado tres ejemplo que son importantes y aún veremos otro más. Por supuesto que esperamos obtener el mismo resultado para la eficiencia.

IV van der Waals

Como último ejemplo del cálculo de la eficiencia del ciclo de Carnot, emplearemos un gas de van der Waals. Es necesario disponer de la información acerca de la forma funcional de la ecuación calórica que es consistente con la ecuación de estado térmica de van der Waals. Pero será la segunda ley la que establezca, más adelante, las expresiones adecuadas para probar la consistencia entre las ecuaciones de estado, por ahora haremos una proposición que resultará correcta. Tenemos entonces que la ecuación de estado térmica para un mol del gas de van der Waals, es:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \tag{3.49}$$

Y propondremos que la ecuación de estado calórica, por mol, sea:

$$u = u_0 + c_v T - \frac{a}{v}. \tag{3.50}$$

Nuevamente de la primera ley podemos construir la razón $\delta q/T$, por mol, para tratar de construir una diferencial exacta para la entropía de van der Waals.

$$\frac{\delta q}{T} = \frac{1}{T}du + \frac{p}{T}dv. \tag{3.51}$$

De la ecuación (3.50), vemos que $du = c_v dT + (a/v^2)dv$, además de (3.49),vemos que $p/T + a/Tv^2 = R/(v-b)$, entonces (3.51), resulta finalmente como:

$$\frac{\delta q}{T} = c_v \frac{dT}{T} + R\frac{dv}{(v-b)},$$

que contiene diferenciales logarítmicas y por ello obtenemos:

$$\frac{\delta q}{T} = d\left\{c_v \; ln[T\,(v-b)^{R/c_v}]\right\} = ds. \tag{3.52}$$

Entonces, la entropía del gas de van der Waals es:

$$s(T,v) = s_0 + c_v \; ln\left\{\frac{T}{T_0}\left(\frac{v-b}{v_0-b}\right)^{R/c_v}\right\}. \tag{3.53}$$

Nuevamente necesitamos conocer la ecuación del proceso adiabático y de (3.53), obtenemos la ecuación que nos permitirá parametrizar a las adiabáticas en el espacio (T,v)

$$T\,(v-b)^{R/c_v} = T_0\,(v_0-b)^{R/c_v} \exp\frac{\Delta s}{c_v} = \kappa_i. \tag{3.54}$$

En donde un valor fijo de $\Delta s = s - s_0$ y del estado (T_0, v_0) fijará el valor de κ_i. De (3.49), podemos obtener que la temperatura:

$$T = \frac{1}{R}(v-b)\left(p + \frac{a}{v^2}\right),$$

y al sustituirla en (3.54), obtendremos que la ecuación de la adiabática en el espacio (p, v). Esto es:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b)^{(1+R/c_v)} =$$

$$= \left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b)^{(1+R/c_v)} \exp\frac{\Delta s}{c_v} = K_i,$$

en donde la i en K_i, parametriza a las adiabáticas en el espacio (p, v). El ciclo de Carnot que resulta es, muy similar gráficamente al correspondiente al gas ideal, siempre que trabajemos a temperaturas superiores a la temperatura crítica, $T > T_c$. Recordemos que las isotermas de van der Waals para $T < T_c$ exhiben una región con una compresibilidad isotérmica negativa y por ello los estados termodinámicos asociados a esos valores no son accesibles. De manera que evitaremos esas regiones y por ello es necesario que la temperatura sea superior a la crítica.

Por integración directa podemos evaluar las cantidades de calor entrante, q_2, a temperatura alta T_2, y la correspondiente q_1 a temperatura baja. Hemos visto que estas cantidades junto con las condiciones que resultan de conectar los estados b y c, d y a, con adiabáticas es suficiente para determinar la eficiencia. Veamos, de la primera ley tenemos que:

$$q_2 = \int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} \{du(T_2, v) + p(T_2, v)dv\} = \int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} \left(\frac{a}{v^2}dv + p(T_2, v)dv\right),$$

$$q_2 = \int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} \frac{RT_2}{v-b}dv = RT_2 ln\left(\frac{v_{\mathbf{b}} - b}{v_{\mathbf{a}} - b}\right) > 0.$$

De manera análoga, la cantidad de calor entregada al baño a baja temperatura, es:

$$q_1 = RT_1 ln\left(\frac{v_{\mathbf{d}} - b}{v_{\mathbf{c}} - b}\right) < 0.$$

En donde por supuesto, ocurre que el trabajo total realizado durante el ciclo es $w_T = q_1 + q_2$. La efiencia es:

$$\eta = \frac{w_T}{q_2} = 1 + \frac{q_1}{q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}\left\{ln\left(\frac{v_{\mathbf{d}} - b}{v_{\mathbf{c}} - b}\right)\right\}\left\{ln\left(\frac{v_{\mathbf{a}} - b}{v_{\mathbf{b}} - b}\right)\right\}^{-1}.$$

Y de la ecuación de la adiabática (3.54), obtenemos que:

$$T_2(v_{\mathbf{b}} - b)^{R/c_v} = T_1(v_{\mathbf{c}} - b)^{R/c_v},$$

y

$$T_2\left(v_{\mathbf{a}}-b\right)^{R/c_v}=T_1\left(v_{\mathbf{d}}-b\right)^{R/c_v}.$$

Y de la relación entre ambas condiciones obtenemos que la eficiencia es:

$$\eta=1-\frac{T_1}{T_2}.$$

Este resultado es independiente de las constantes (a,b) del gas de van der Waals, como era de esperar. Ya que es el cuarto ejemplo en el que obtenemos que la eficiencia, η, para la máquima de Carnot no depende de la naturaleza de la sustancia que realiza el ciclo, podemos preguntarnos ¿Es coincidencia? ¿Hay algo fundamental en este resultado, como una ley universal? Aquí en la práctica hemos demostrado el Teorema de Carnot, que Carnot demuestra sin ningún cálculo explícito. En 1850, Rudolf Clausius reinterpretó el trabajo de Nicolas Léonard Sadi Carnot de 1824, el cual conduce a la segunda ley; pero antes fue necesario que Clausius eliminara la teoría del **calórico** y así también, estableciera claramente el contenido de la primera ley de la termodinámica.

Para un sistema simple de dos grados de libertad es posible, y lo hemos demostrado con los anteriores cuatro ejemplos, encontrar el factor integrante que transforma a la infinitesimal δQ, o diferencial no exacta en una diferencial exacta. Es necesario justificar la razón de que así ocurra, y lo haremos más adelante.[72] Pero antes veamos una de las implicaciones de su existencia sobre todo a la luz de los resultados de los cuatro ejemplos anteriores. Vimos que en la práctica era posible encontrar una nueva variable de estado S, cuya diferencial está en relación con la cantidad de calor transferido δQ a la temperatura T, siempre que los cambios sean cuasiestáticos-reveresibles. Esto es:

$$dS=\frac{\delta Q}{T}.$$

O de otra forma:

$$\delta Q=TdS.$$

Sabemos también que la forma mecánica de transferir energía es mediante el trabajo mecánico. Por ejemplo, en el caso de un gas, tiene la estructura:

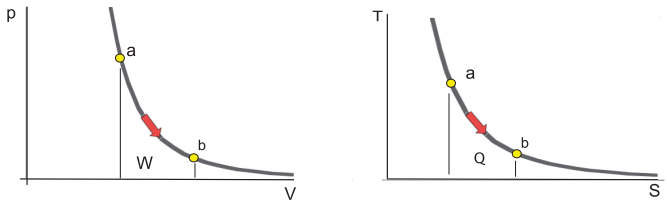
$$\delta W=pdV.$$

Con esto notamos que ahora, ambas infinitesimales se han expresado en términos de las diferenciales exactas de las variables de estado S y V. De manera que cuando el sistema recibe calor δQ, aparte de la energía en *joules* que recibe, también recibe entropía,

[72] Así lo veremos en §28.

dS. Cuando entrega trabajo δW, aparte de la energía en *joules* que entrega, también entrega volumen, dV. Hemos visto que en el espacio (p, V), geométricamente, el área bajo la trayectoria, es el trabajo realizado en el proceso. De igual manera en el espacio (T, S), geométricamente, el área bajo la trayectoria, es la cantidad de calor entrante al sistema. De manera que, asociadas a las siguientes figuras, tenemos que las áreas bajo los procesos que se indican, son:

$$W = \int_a^b pdV \ , \qquad Q = \int_a^b TdS.$$



Dependiendo de la naturaleza del sistema la expresión para el trabajo puede ser $\delta W = pdV$, pero la expresión para la transferencia reversible de calor siempre es $\delta Q = TdS$. Esto implica que en área en el espacio (p, V) es el trabajo y que el área en el espacio (T, S) corresponde al calor.

Ahora podemos preguntarnos ¿cómo se ve el ciclo de Carnot en el espacio (T, S)? El ciclo de Carnot está constituido por dos isotermas y dos adiabáticas y por ello en el espacio (T, S) es un rectángulo cuyos lados están determinados por los valores de ΔT y ΔS, independientemente de la naturaleza de la sustancia transformadora de $Q \to W$, si es un gas ideal o una sal paramagnética o cualquiera de los ejemplos que hemos trabajado aquí, no importa.

Y la eficiencia será la misma, ya que en el cálculo, que enseguida realizaremos, nunca nos referimos al sistema fisico particular. Entonces es claro que el área bajo el proceso isotérmico a temperatura alta es:

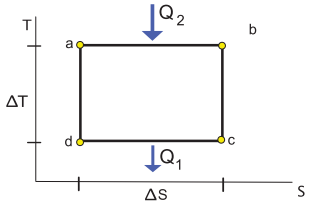
$$Q_2 = T_2 \Delta S,$$

y a temperatura baja es:

$$Q_1 = -T_1 \Delta S.$$

Además hemos visto que para todo el ciclo, el valor total es: $Q_T = Q_1 + Q_2 = W_T$, y por lo tanto la eficiencia es

$$\eta = \frac{W_T}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

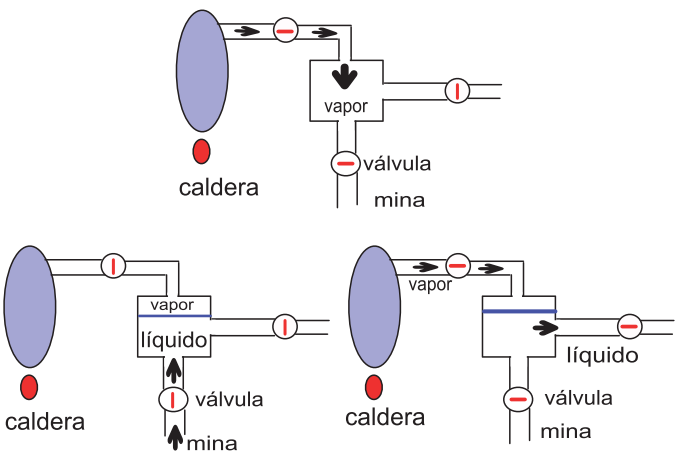


En el espacio (T, S), el ciclo de Carnot es un rectángulo, independientemente de la naturaleza de la sustancia que realiza el ciclo.

independiente de la naturaleza del sistema. Entonces lo sorprendente es que: *basta decir que existe S, tal que $\delta Q = TdS$ para que la eficiencia de la máquina de Carnot sea una función sólo de las temperaturas*, independiente de la naturaleza física de las máquinas.

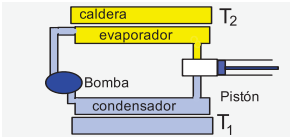
§21. Máquinas térmicas

En 1698, Thomas Savery construyó una máquina de vapor para extraer el agua en las minas y su dispositivo constaba sólo del quemador y el evaporador, en donde calentaba agua hasta obtener su vapor a altas temperaturas y presiones, y de tres válvulas. El vapor salía a través de una válvula que se conectaba con una cámara y ésta a su vez, tiene otras dos válvulas en tubos, uno que conectaba con el fondo de la mina, y el otro con el exterior para arrojar el agua. Las conexiones se abrían y se cerraban manualmente mediante las válvulas.

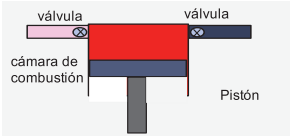


En 1769, aparece el primer automóvil, inventado por el francés Nicolás Cugnot y construido de madera. Era un triciclo que al frente llevaba una caldera para

producir el vapor de agua que entraba a un cilindro con un pistón, que lo impulsaba. Esta es una máquina de combustión externa. Después, en Inglaterra, se construyó una diligencia de vapor. Hubo coches eléctricos e incluso aquellos empujados por el viento, pero los de vapor eran muy pesados por la caldera y los eléctricos eran también pesados por la batería.



Fué en Italia en 1856, que Bersanti y Mateucci presentaron un prototipo de motor de combustión interna, ya que el combustible se encendía en el interior de un cilindro con pistón. Este dispositivo se mantuvo sólo en la etapa experimental. Etienne Lenoir en 1862, construyó un auto, y el motor diseñado también lo empleó en fábricas; tuvo una aplicación directa. A través de una válvula se introduce una mezcla de aire y combustible y se enciende. Y a través de otra válvula se deja escapar los residuos de la combustión.



Otro francés, de Rochas y el alemán Nikolaus Otto por separado aumentaron la eficiencia de este motor de combustión interna, agregando una etapa de compresión, antes de encender la mezcla. También Gotlieb Daimler presentó en 1889, un vehículo pequeño de dos cilindros, con carburador, que es la cámara donde se prepara la mezcla de aire-combustible.[73] *Y otro alemán, Karl Benz, que construyó un pequeño triciclo, terminó asociándose con Daimler. Casi en la misma época Peugeot construye su primer automóvil. Y en 1903, los hermanos Wright realizan el primer vuelo, gracias a la potencia y ligereza del motor de combustión interna.*

En esta breve introducción histórica hemos presentado dos tipos de máquinas, las de vapor o de combustion externa, y las máquinas de combustión interna, que enciende el combustible en el interior del cilíndro. Veremos en primer lugar a la máquina de vapor.

El ciclo ideal de la máquina de vapor es el ciclo Rankine. Cuando se dice: ciclo ideal, se hace énfasis en que el proceso cíclico real es sustituido por uno cuasiestático, en donde se han eliminado todos aquellos fenómenos en donde el tiempo es importante, como aquellas etapas de aceleración, los fenómenos turbulentos y la fricción. Supondremos que todos los intercambios de calor son completamente controlados. Así que el ciclo Rankine, que simula las etapas en la máquina de vapor, consta de los siguientes pasos:

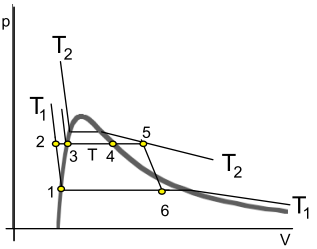
[73] Que requería de 10,000 *litros* de aire por cada litro de combustible.

$1 \to 2$ una bomba compresora, toma líquido del condensador a la temperatura y presión del condensador, aumenta la presión casi isotérmicamente hasta la presión del calentador.

$2 \to 3$ el líquido es calentado hasta la temperatura de ebullición, ahora es líquido saturado.

$3 \to 4$ ocurre la vaporización isobárica e isotérmica, hasta vapor saturado.

$4 \to 5$ el vapor aún en contacto con el calentador, continúa aumentando su temperatura hasta el valor T_2.



El ciclo ideal de la máquina de vapor fue inventado por Rankine.

$5 \to 6$ el paso del vapor por el pistón se simula por una expansión adiabática, con una fuerte disminución en la presión hasta la presión del condensador.

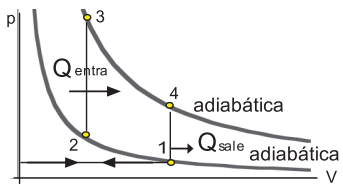
$6 \to 1$ el vapor a la salida del pistón aún contiene mucha energía, que se entrega al condensar.

Este dispositivo simple contiene los elementos esenciales de muchas máquinas. El calentador puede ser un quemador de carbón o el núcleo de un reactor. Es claro que en el estado 6, el vapor aún es muy energético y es necesario aprovecharlo antes de descargarlo a la atmósfera, como lo hacían las máquinas de vapor. El quemador puede entregar su energía a través de varios circuitos cerrados, entre los cuales también se intercambia calor y cada uno de los circuitos descarga a una turbina. Entonces es posible disponer de varias turbinas acopladas de manera que, a través de ellas haya una caida de presión hasta la presión atmosférica a la que finalmente descarga. En el estado 6 hay una mezcla de vapor y líquido saturados que erosiona las aspas o álabes de la turbina; por ello preferentemente se desea que el estado 6 se encuentre fuera de la región de coexistencia, en la región de vapor sobrecalentado, sin contenido de humedad.

Veamos ahora una máquina de combustión interna, el ciclo de gasolina. El correspondiente ciclo ideal es el de Otto:

En el estado 1, en el interior del cilindro se encuentra el vapor mezcla de gasolina y aire —vapor que entró del carburador[74]— ocupando un volumen V_1. Por la acción de los otros pistones, la mezcla se comprime hasta el estado 2, cuyo volumen es V_2, aumentando la temperatura, pero evitando la preignición. El encendido a destiemp, disminuye la eficiencia.

La transición del estado 2 al estado 3, ocurre por la acción de una chispa que produce la explosión de la mezcla, equivalente a la entrega de calor de una colección de baños térmicos, que ocurre tan rápidamente que el volumen permanece constante. En este proceso, la temperatura y la presión han aumentado mucho. Y debido a esta alta presión, tenemos que de 3 a 4 los productos de la combustión se expanden realizando trabajo sobre el exterior. Y para cerrar el ciclo, de 4 a 1 se entrega calor al exterior, equivalente a la entrega al exterior de parte de los residuos de la combustión. Para que el cilindro admita nuevamente a la mezcla aire-combustible, es necesario que los demás pistones con los que se encuentra acoplado expulsen al resto de los residuos de la combustión. Iniciándose nuevamente otro ciclo.



El ciclo ideal de la máquina de combustión interna fue inventado por Otto.

Para obtener la eficiencia del ciclo de Otto supuso que la mezcla aire-combustible es un gas ideal de capacidades térmicas constantes. Que todos los procesos son como los que se exhiben en el diagrama, cuasiestáticos, reversibles. De manera que la presión en el estado inicial 1 es la presión atmosférica:

$$p_a = \frac{nRT_1}{V_1}.$$

El proceso adiabático $1 \to 2$ de compresión, implica un aumento de la temperatura, y satisface la ecuación:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}.$$

[74]Ahora es inyectado mediante varias válvulas, distribuidas adecuadamente para que la combustión se realice de la manera más eficiente.

En el proceso isocórico de $2 \to 3$ el gas toma calor de una colección de baños térmicos y vale:

$$Q_{entra} = C_V (T_3 - T_2) > 0.$$

En el otro proceso adiabático de $3 \to 4$ de expansión, implica una disminución en la temperatura, y satisface la ecuación:

$$T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1}.$$

Finalmente el otro proceso isocórico de $4 \to 1$ el gas expulsa calor a una colección de baños térmicos y vale:

$$Q_{sale} = C_V (T_1 - T_4) < 0.$$

Tenemos todos los elementos para calcular la eficiencia:

$$\eta = \frac{W_{total}}{Q_{entra}}.$$

También sabemos que para los ciclos: $W_{total} = Q_{entra} + Q_{sale}$, de manera que:

$$\eta = 1 + \frac{Q_{sale}}{Q_{entra}} = 1 + \frac{(T_1 - T_4)}{(T_3 - T_2)}.$$

Y si consideramos ahora las ecuaciones de la adiabáticas en este ciclo, podemos obtener una conexión entre las temperaturas y los volúmenes:

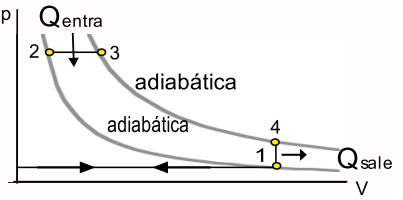
$$\frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = r^{1-\gamma},$$

en donde $r = V_1/V_2 > 1$, es la razón de compresión, que corresponde a una caracterización geométrica del cilindro del motor. Y la eficiencia finalmente resulta:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}.$$

En el ciclo de gasolina las temperaturas pico pueden encontrarse en el intervalo entre $2,500$ y $2,800$ $kelvin$ y las presiones pico entre 30 y 40 atm. Para evitar la preignición, es posible inyectar el combustible después de la etapa de compresión para que se encienda espontáneamente; este es el ciclo Diesel que veremos enseguida.

El ciclo Diesel, se inicia con el estado 1 para el cual el cilindro contiene en su interior sólo aire, que se comprime hasta que la temperatura es tan alta que al inyectar el combustible se enciende, ocurriendo simultáneamente el movimiento isobárico del pistón. El resto del ciclo es similar al de Otto pero, debemos notar que ahora tenemos tres valores importantes para el volumen; V_1, V_2 y V_3. Con



Otro ciclo ideal de la máquina de combustión interna que aprovecha la preignición, fue inventado por Diesel.

estos volúmenes podemos definir dos parámetros: la razón de compresión:

$$r = \frac{V_1}{V_2} > 1,$$

y la razón de corte:

$$r_c = \frac{V_3}{V_2} > 1.$$

Y como se hizo para el ciclo de Otto, supondremos que la sustancia en el interior del cilindro es un gas ideal de capacidades térmicas constantes. Entonces la cantidad de calor entrante a presión constante es $Q_{entra} = C_p\,(T_3 - T_2) > 0$, y el saliente a volumen constante es $Q_{sale} = C_V\,(T_1 - T_4) < 0$, entonces la eficiencia es:

$$\eta = 1 + \frac{Q_{entra}}{Q_{sale}} = 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}.$$

Y como los estados están conectados a través de procesos bien definidos que cierran el ciclo, es necesario que se cumplan las ecuaciones siguientes: de los procesos adiabáticos se obtiene que:

$$T_4 = T_3\left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{\gamma-1},$$

$$T_1 = T_2\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1},$$

y del proceso isobárico:

$$p = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{nRT_3}{V_3}.$$

Y de esta última vemos que:

$$T_3 = r_c T_2.$$

Con todo lo anterior la eficiencia del ciclo de Diesel es:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{1}{r^{\gamma-1}}\frac{r_c^\gamma - 1}{r_c - 1}.$$

Note que la eficiencia de Diesel para $r_c = 1$ es la eficiencia del ciclo de Otto, para la misma razón de compresión.[75]

§22. Sistemas en estado estacionario

Aquí haremos la extensión de la primera ley de la termodinámica a sistemas abiertos, que intercambian masa con los alrededores, de manera que la situación sea estacionaria en el tiempo, esto es, sin cambio aparente en sus condiciones internas. Con objeto de describir simultáneamente a muchos sistemas, imaginaremos una caja negra con una entrada (1), y una salida (2), de masa , que se controlan mediante pistones. También hay específicamente un eje rotatorio a través del cual se entrega trabajo mecánico, δW_{eje}, y una región particular por donde se entrega calor, δQ, a la caja negra. La entrada y salida de masa está caracterizada por los parámetros termodinámicos intensivos, como son la temperatura, la presión, la densidad, etc. $(T, p, \rho, ...)$. Mediante los pistones podemos inyectar masa, pero de tal manera, que esos parámetros permanecen constantes en sus valores, a la entrada y a la salida; por ejemplo podrá cambiar el volumen a la entrada o salida, pero la densidad no porque está ingresando masa al interior de la caja negra. Como está ingresando masa, debemos imponer la condición de conservación de masa, esto es, no hay fuentes ni pozos de masa. Puede ocurrir también que la entrada y la salida se encuentren a diferentes alturas y las masas trabajarán a favor o en contra del campo gravitacional y, eso implicará que la masa entre y salga a diferentes velocidades, que llamaremos: $\mathbf{c}_1$ a la entrada y $\mathbf{c}_2$ a la salida . Todo lo anterior se indica en la *Fig(3.14)*.

Consideremos que durante el intervalo de tiempo dt, la cantidad de masa que entra por (1), es la misma cantidad de masa que sale por (2), $dm_1 = dm_2$, que en ese intervalo se realiza el trabajo a través del eje, que hemos señalado por δW_{eje} y se transfiere la cantidad de calor, δQ. Pero ese no es el único intercambio de energía que se realiza ya que para introducir la masa por (1) y extraer la masa por (2), se requiere de trabajo mecánico adicional, que ahora calcularemos. Ya que el volumen por unidad de masa es $v = V/M = dV/dm = 1/\rho$, entonces el trabajo realizado para introducir la masa, dm, a presión

[75] Use la regla de Hôpital.

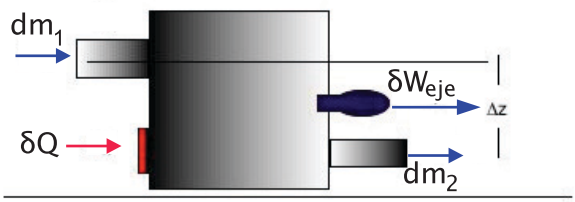


Fig.(3.14) Este es el esquema de la máquina general que trabaja, no en ciclos sino en estado estacionario. Vemos que además de la entrada de calor δQ y de la salida de trabajo δW_{eje}, a través del eje, tenemos también entrada y salida de masa a una velocidad y energía potencial gravitacional.

constante p_1, a la caja negra, es:

$$\delta W_1 = \int_{V_1}^{0} p_1 dV = \frac{p_1}{\rho_1} \int_{dm_1}^{0} dm = -\frac{p_1}{\rho_1} dm_1 = -p_1 v_1 dm_1.$$

De igual manera el trabajo de expansión que realiza el sistema a la salida es:

$$\delta W_2 = \int_{0}^{V_2} p_2 dV = \frac{p_2}{\rho_2} \int_{0}^{dm_2} dm = \frac{p_2}{\rho_2} dm_2 = p_2 v_2 dm_2.$$

Con lo que hasta ahora sabemos, ya es posible hacer la extensión de la primera ley:

$$\Delta U = Q - W,$$

de los sistemas cerrados que no intercambian masa, a sistemas abiertos que intercambian masa en estado estacionario. Para construir la generalización del lado izquierdo de la ley de conservación, es necesario considerar la energía total entrante y la saliente. La energía tiene varias contribuciones: una es la propia energía interna de la masa (dm), $(u\ dm)$, su energía potencial gravitacional, $(gzdm)$, y su energía cinética, $(\mathbf{c}\cdot\mathbf{c}\ dm/2) = (c^2 dm/2)$, una a la entrada y otra a la salida. Esto es:

$$dm \left[u + gz + \frac{1}{2}c^2 \right].$$

De la diferencia de lo que sale y entra, o sea la extensión de la primera ley para sistemas abiertos en estado estacionario, es:

$$dm\ \Delta \left[u + gz + \frac{1}{2}c^2 \right] = \delta Q - \left[\delta W_{eje} + \delta W_1 + \delta W_2 \right],$$

y en donde todos estos cambios ocurren en el intervalo de tiempo dt. Ya que hemos calculado los trabajos requeridos para introducir masa dm por (1) y recuperarla por (2) es posible reescribir la anterior expresión como:

$$\Delta h + g\Delta z + \frac{1}{2}\Delta c^2 = \frac{[\delta Q - \delta W_{eje}]}{dm} = \frac{\left[\dot{\delta Q} - \delta \dot{W}_{eje}\right]}{\dot{dm}},$$

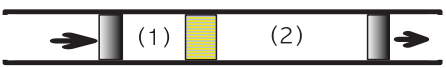
en donde $h = u + pv$, es la **entalpía** y $\dot{dm}$ es la entrada de masa por unidad de tiempo. Igualmente se ha señalado la entrada y salida de calor y trabajo por unidad de tiempo. Hemos hecho uso de la ley de conservación de la masa y, dada la importancia de esta ley diremos explícitamente que, no hay ni pozos ni fuentes de masa, esto es que:

$$dm_1 = dm_2 = dm.$$

Ahora procederemos a hacer algunas aplicaciones simples, pero antes es necesario apreciar que el suponer un régimen estacionario tiene consecuencias útiles, ya que podremos predecir la potencia de una máquina de régimen estacionario, $\delta \dot{W}_{eje}$. A diferencia de lo que ocurre en la descripción de las máquinas cíclicas, para las cuales conocemos la entrada de Q y la salida de W, totales por ciclo y si son descritas mediante procesos cuasiestáticos, entonces el tiempo de duración de un ciclo es infinito desde el punto de vista del pizarrón, y la potencia es cero.

§23. Aplicaciones

• Experimento de **Joule-Kelvin-II**[76] o estrangulamiento de un gas.



Considere un tubo aislado adiabáticamente. En su interior se ha colocado un tabique con poros que permiten el paso de un gas. Por la izquierda el gas se encuentra en el estado (1) *y es obligado a pasar al lado derecho al estado* (2).

Considere un tubo aislado adiabáticamente, con pistones móviles, adiabáticos a cada lado; en el interior del tubo hay un tabique con

[76] Ambos modificaron el experimento de expansión libre de Joule: Joule-Kelvin-I, porque era más fácil tener control experimental de los estados termodinámicos a la entrada y a la salida, mediante los pistones.

poros y la intención es pasar el gas de izquierda a derecha. Mediante el pistón de la izquierda se producirá el proceso de transferencia de masa de izquierda a derecha, de manera que $\delta Q = 0$. Por otro lado, no hay eje girando que proporcione trabajo, así que $\delta W_{eje} = 0$. Las entradas y salidas de masa se encuentran al mismo nivel, $\Delta z = 0$, así que no hay cambio en la energía potencial gravitacional de la masa. Finalmente la inyección de masa se realiza a una tasa tal, que hace que la correspondiente energía cinética a la izquierda y a la derecha sea despreciable. Pero por la izquierda se realiza trabajo al introducir masa, mediante un pistón[77], y a la derecha se recibe trabajo al aceptar a la masa, igualmente, mediante un émbolo. Esos trabajos ya los hemos calculado cuando se discutió la máquina general.

Entre ambos pistones se encuentra el tabique con poros a través del cual el pistón de la izquierda introduce el gas de tal manera que esa inyección se haga en estado estacionario. Esto obliga a mover el pistón de la izquierda de tal manera que, el gas de la izquierda se encuentra fijo en un estado termodinámico caracterizado por sus parámetros intensivos: temperatura, presión, densidad, etc. a la izquierda (T_1, p_1, ρ_1). Y en el otro extremo, el gas es recibido a la derecha por el pistón, en el estado termodinámico caracterizado por la colección de valores fijos de los parámetros intensivos, (T_2, p_2, ρ_2), también en estado estacionario. Entonces, dadas estas condiciones que caracterizan el régimen de funcionamiento en el experimento de Joule-Kelvin-II, tenemos que la generalización de la primera ley para un sistema abierto se reduce a que la entalpía por unidad de masa es una constante, o sea que:

$$h_1 = h_2.$$

De hecho, experimentalmente interesa fijar la temperatura y la presión, (T_i, p_i), del estado inicial. Ya determinado este estado inicial, se determina el valor de la entalpía específica, $h_i = h(T_i, p_i)$. A continuación deberán realizarse muchos experimentos, cada uno con un estado final (T_f, p_f), diferente. Toda la colección de pares de números determina la curva de entalpía constante.

• **Estrangulamiento de un gas** Suponga que en el estrangulamiento del gas, el experimental controla la temperatura y la presión. Como hemos visto que:

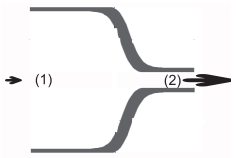
$$h = u + pv = h(T, p),$$

y esta, se conserva, es decir $h_i = h_f$. Muestre que si hacemos pasar un gas ideal a través del tabique poroso, no pasa nada.

[77] De hecho es un compresor el que se encuentra trabajando para introducir el gas a través de los poros del tabique.

Más adelante, en el *capítulo cinco*, regresaremos a este mismo problema para discutir más extensamente su aplicación; en particular, para obtener bajas temperaturas al hacer pasar ciertos gases por el tabique. Y es necesario aplicar el proceso a una colección de gases, porque hay unos gases reales que tomados en un cierto estado, se calientan o se enfrían, bajo este proceso.

• **Tobera**



Por la izquierda el fluido se encuentra en el estado (1) *y es obligado, por un agente externo, a pasar al lado derecho. Sale a una velocidad* c_2 *en el estado termodinámico* (2).

Una masa dm de gas es inyectada, por unidad de tiempo, y entra a la izquierda a una velocidad $\mathbf{c}_1$, en donde la sección de ese tubo tiene un área A_1. Note que también en este dispositivo, no hay eje, y que en el interior de este tubo no hay nada, únicamente hay un cambio en la geometría del tubo porque al final, la sección transversal es menor y tiene un área $A_2 < A_1$. ¿Cúal es la velocidad de salida $\mathbf{c}_2$? Sabemos que la masa que entra por unidad de tiempo es $dm = \rho dV$, en donde el volumen es la sección A, multiplicada por la distancia que recorrió el fluido, en esa unidad de tiempo que es la velocidad $\mathbf{c}$, es decir $dV = Ac$. Si aplicamos la ley de conservación de masa, es necesario que la entrada y la salida de masa, cumpla con:

$$\rho_1 A_1 c_1 = \rho_2 A_2 c_2.$$

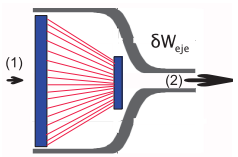
Digamos que, de esta ecuación podemos determinar la densidad y para la velocidad haremos el balance de energía. Aplicando la ley de conservación de la energía para este sistema, resulta que la velocidad es:

$$\frac{1}{2}c_2^2 = \frac{1}{2}c_1^2 - \Delta h.$$

Si queremos que la velocidad de salida sea mayor que la de entrada, es necesario que la de entalpía $h = u + pv$, de salida sea menor que a la entrada, $\Delta h < 0$. Esto es, la deformación geométrica de la tobera ha inducido un reordenamiento del movimiento térmico del gas a costa de la disminución de la entalpía, que implicará en los gases reales una disminución en la temperatura.

• A través de los pulmones inhalamos y exhalamos aire, de hecho el músculo que nos divide horizontalmente en nuestro interior, el diafragma, es el responsable de la acción de compresor y expansor de nuestros pulmones. Al inhalar, después de estar muy poco tiempo el aire en los pulmones, pero en un estrecho contacto con la sangre, adquiere la temperatura corporal. Y al exhalar, con la boca abierta, el aire sale casi con la misma temperatura, pero al exhalar con la boca casi cerrada, el aire sale más rápido, lo cual implica un cambio en la temperatura del aire exhalado.

• **Compresor** Ahora emplearemos nuevamente la tobera, o boquilla, pero en su interior colocaremos un compresor, el objetivo del compresor es succionar, por ejemplo, aire con un alto contenido de oxígeno. Observe que el área de entrada es grande, de manera que la cantidad de masa por unidad de tiempo, dm/dt, que entra, también es grande.



Al interior de la tobera se colocan los álabes, que al hacerlos girar alrededor de un eje succionan fluido del exterior, que entra a baja velocidad y baja presión.

En el caso de la tobera fue necesario que $\Delta h < 0$ para que la velocidad de salida sea mayor que la de entrada y ahora con ayuda de la introducción de trabajo mecánico, a través del eje, conseguiremos una velocidad mayor. Entonces, el trabajo por unidad de masa es:

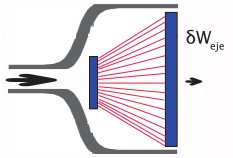
$$\frac{\delta \dot{W}_{eje}}{\dot{dm}} < 0,$$

negativo. De esta manera se hacen girar los álabes del compresor succionando y la entrega al exterior por (2), será a una más alta velocidad:

$$\frac{1}{2}c_2^2 = \frac{1}{2}c_1^2 - \Delta h - \frac{\delta \dot{W}_{eje}}{\dot{dm}}.$$

• **Turbina, expansor** o enfriador de P. Kapitza. Consideremos ahora la inyección de un gas a alta presión al interior de una turbina, esto se consigue mediante un compresor en el laboratorio.

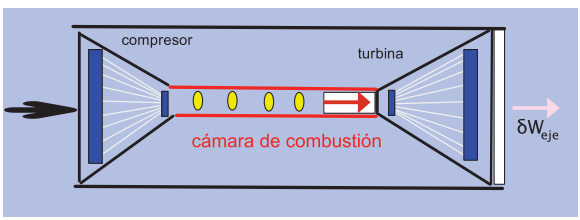
O si se trata de una nave sin compresor, la turbina empezará a funcionar sólo estando en vuelo, pues ahora queremos que sea el



La entrada a la turbina es a alta velocidad y alta presión. Para realizar trabajo a través del eje, el fluido sale a baja velocidad y baja presión.

gas el que mueva los álabes y de esta manera entregue trabajo al exterior.

Y si aún queremos más potencia, como en el caso de la nave, podemos inyectar combustible y encenderlo en la cámara de combustión.



Aquí se acopla un compresor y un expansor con una cámara de combustión entre ambas.

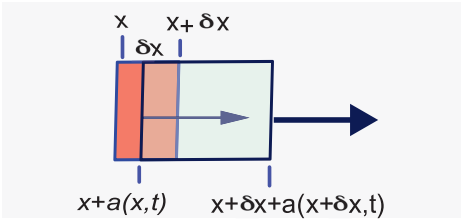
Una condición es que el gas entre a una alta velocidad y salga a una muy baja velocidad, $c_1 >> c_2$, de manera que el trabajo de entrega de la turbina es:

$$\frac{\delta \dot{W}_{eje}}{d\dot{m}} = \frac{1}{2}c_1^2 - \Delta h + \frac{\delta \dot{Q}}{d\dot{m}}.$$

En donde se ha incluido la quema del combustible mediante el término $\delta\dot{Q}/d\dot{m}$.

• **Propagación del sonido** Sea un sistema inicialmente homogéneo, de manera que en cada punto, el valor de la temperatura, la presión y la densidad sean los mismos en toda la región. Ahora marquemos una particular región de volumen $V = A\delta x$, en donde A es el área de la sección y δx es el espesor de esta cáscara imaginaria.

Por simplicidad, introduzcamos una perturbación que ocurra sólo en la dirección perpendicular al área A, de manera que el punto

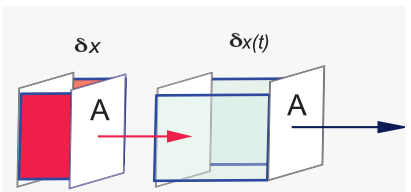


Aquí se tiene una cáscara de espesor δx. Ante la ocurrencia de una perturbación la cáscara se modifica tanto en su posición como en su espesor.

señalado por x se desplace hasta $x + a(x,t)$ y el punto señalado por $x+\delta x$ se desplace hasta $x+\delta x+a(x+\delta x,t)$. Antes de que ocurra la perturbación, esa delgada cáscara contiene una masa $M = \rho\delta V = \rho A\delta x$; esa misma masa estará también contenida en la cáscara desplazada y que ahora tiene un espesor dado por:

$$\delta x(t) = x + \delta x + a(x+\delta x,t) - (x + a(x,t))\,,$$

$$\delta x(t) = \delta x + a(x+\delta x,t) - a(x,t) = \left[1 + \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)\right]\delta x(0).$$



Aquí se ha marcado un volumen $A\delta x$ y vemos que su espesor se ha modificado.

Como el volumen de la cáscara desplazada ha cambiado, la masa contenida en el nuevo volumen podrá expresarse en términos de la nueva densidad $\rho + \delta\rho$. Ya que la masa es la misma tanto en la cáscara inicial como en la que se ha desplazado un tiempo después, tenemos:

$$M = \rho A\delta x = (\rho + \delta\rho)\, A \left[1 + \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)\right]\delta x,$$

finalmente la nueva densidad es:

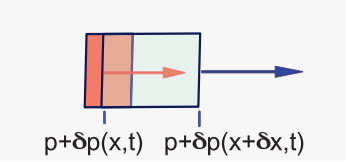
$$(\rho + \delta\rho) = \frac{\rho}{[1 + (\partial a/\partial x)]}.$$

De donde resulta que

$$\delta\rho = -\rho\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right),$$

si $(\partial a/\partial x) << 1$. Estas últimas dos ecuaciones las emplearemos a continuación para poder obtener la ecuación de ondas. Las fuerzas involucradas para producir ese desplazamiento de masa, resultan de la diferencia de presiones entre las paredes de la cáscara imaginaria. Es decir, que la fuerza es:

$$A\left(p + \delta p(x,t)\right) - A\left(p + \delta p(x+\delta x,t)\right) =$$



La diferencia de presiones entre las paredes imaginarias del volumen marcado, es la responsable en la dinámica de la propagación de una señal como el sonido.

$$A\left[\delta p(x,t) - \delta p(x+\delta x,t)\right] = -A\left(\frac{\partial \delta p}{\partial x}\right)\delta x,$$

que debe ser igual a la masa por la aceleración, es decir:

$$-A\left(\frac{\partial \delta p}{\partial x}\right)\delta x = (\rho + \delta\rho)\, A\left[1 + \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)\right]\delta x\left(\frac{\partial^2 a}{\partial t^2}\right).$$

Simplificando y recordando que conocemos el valor de la nueva densidad $\rho + \delta\rho$:

$$\left(\frac{\partial^2 a}{\partial t^2}\right)\left[1 + \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)\right]\frac{\rho}{\left[1 + \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)\right]} = -\left(\frac{\partial \delta p}{\partial x}\right).$$

O sea que:

$$\left(\frac{\partial^2 a}{\partial t^2}\right) = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \delta p}{\partial x}\right) = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \delta p}{\partial \delta\rho}\right)\left(\frac{\partial \delta\rho}{\partial x}\right).$$

Por supuesto que tenemos que recordar que los desplazamientos $a(x,t)$ son pequeños y que están conectados con el cambio en la densidad, pues ya obtuvimos que $(\partial a/\partial x) = -\delta\rho/\rho$. Esto implica finalmente que:

$$\left(\frac{\partial^2 a}{\partial t^2}\right) = \left(\frac{\partial \delta p}{\partial \delta\rho}\right)\left(\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\right).$$

Note que la anterior ecuación tiene la estructura de la ecuación de ondas si el cuadrado de la velocidad de propagación en el medio es:

$$c^2 = \left(\frac{\partial \delta p}{\partial \delta \rho}\right),$$

entonces:

$$\left(\frac{\partial^2 a}{\partial t^2}\right) = c^2 \left(\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\right).$$

Pero ahora es necesario establecer correspondencia con lo que pasa en el sistema termodinámico. Es decir, cuando ocurre una perturbación, la presión en el sistema se modifica de manera que la nueva presión es:

$$p + \delta p = p + \frac{\partial p}{\partial \rho}\delta\rho + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}(\delta\rho)^2 + ...$$

Y entonces el cuadrado de la velocidad de propagación del sonido es:

$$c^2 = \left(\frac{\partial \delta p}{\partial \delta \rho}\right) = \frac{\partial p}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}(\delta\rho) + ...$$

Pero sabemos que estos coeficientes termodinámicos no están definidos hasta que no digamos qué variable termodinámica es necesario mantener constante. Así que podemos definir varias velocidades de propagación del sonido; una de ellas es la velocidad de propagación isotérmica:

$$c_T^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = \frac{1}{\rho \kappa_T},$$

relacionada con la compresibilidad isotérmica, como se señala.[78] Ya que, hemos establecido la conexión entre la velocidad de propagación isotérmica y la compresibilidad isotérmica, podemos observar que cuando el sistema termodinámico se encuentra en la vecindad de la curva espinodal, en la región de estados metaestables caracterizados por una susceptibilidad κ_T muy alta, la velocidad del sonido c_T se hace muy pequeña.[79] Otra posible velocidad de propagación es la propagación adiabática:

$$c_S^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S.$$

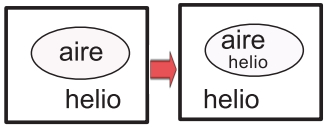
[78] Aquí encontramos una razón más para esperar que $\kappa_T > 0$, de otra manera la velocidad del sonido isotérmica será un número imaginario.

[79] En el *capítulo diez*, de Fluctuaciones termodinámicas, veremos que el comportamiento de κ_T en los metaestables implica que la distribución de fluctuaciones es muy ancha. Toscamente podemos decir que ese ruido térmico amortigua el sonido. Esto también ocurre en la vecindad del punto crítico.

Asociadas cada una, c_T y c_S, a la propagación de señales de frecuencias específicas. El que las frecuencias sean altas o bajas, depende de la clase de medio en el que se propaga, éste podrá tener una alta o baja conductividad térmica, una alta o baja viscosidad, etc., pero esencialmente estos parámetros pertencen a la termodinámica de procesos irreversibles que nos dice de los tiempos de relajamiento entre estados y es con el inverso de este tiempo que deberemos de comparar la frecuencia sónica y así poder decidir cuál de las dos velocidades es la que se requiere o cómo una se transforma en otra.

Problemas

3.1. Sea un recipiente de volumen V_T en cuyo interior se encuentra una ampolla de vidrio de volumen V_v. La ampolla de vidrio contiene en su interior aire a temperatura T y presión p. En el volumen restante $(V_T - V_v)$, como indica la figura, hay gas helio a la misma temperatura y presión. Esta configuración experimental se mantiene por varios meses. Sin embargo, ya que el helio se difunde a través de los sólidos mucho más fácilmente que cualquier otro gas, ha ocurrido una redistribución del helio en todo el recipiente. Suponga que las paredes exteriores son totalmente impermeables al helio, de manera que no escapa al exterior.



Configuración experimental del problema **3.1**.

Suponga que ambos gases, aunque diferentes, se comportan como gases ideales.
i) Cuántos moles de helio, n_{He} y de aire n_a hay en cada región del recipiente inicialmente y cuántos al final, en cada región.
ii) Cuánto vale la presión final, p_f, dentro de la ampolla y cuánto vale la presión final, P_f, fuera de la ampolla.
Compare con la presión inicial p y explique.

3.2. En el espacio presión-volumen construya el siguiente ciclo: en el estado inicial **a**, las variables toman los valores $(p_{\mathbf{a}}, v_{\mathbf{a}}, T_{\mathbf{a}})$. Se rea-

liza un proceso isocórico aumentando la temperatura y la presión hasta el estado **b**, y las variables termodinámicas son $(p_{\mathbf{b}}, v_{\mathbf{b}}, T_{\mathbf{b}})$. Se realiza a continuación una expansión isotérmica hasta el estado **c**, en el que la presión se ha reducido al valor inicial. Finalmente se cierra el ciclo con una compresión isobárica hasta el estado incial **a**.

El gas es un gas ideal, de capacidades térmicas constantes.

i) Calcule el trabajo realizado en cada uno de los procesos indicados en el inciso anterior: el proceso isocórico $\overline{\mathbf{ab}}$, $W_{\mathbf{ab}}$, el proceso isotérmico $\overline{\mathbf{bc}}$, $W_{\mathbf{bc}}$, el proceso isobárico $\overline{\mathbf{ca}}$, $W_{\mathbf{ca}}$, que finalmente cierra el ciclo y obtenga el trabajo total, W_T, que es la integral en el ciclo $\overline{\mathbf{abca}}$.

$$W_T = \oint p(T,V)dV.$$

ii) Calcule también las cantidades de calor intercambiadas entre el sistema y los alrededores para: el proceso isocórico $\overline{\mathbf{ab}}$, $Q_{\mathbf{ab}}$, el proceso isotérmico $\overline{\mathbf{bc}}$, $Q_{\mathbf{bc}}$, el proceso isobárico $\overline{\mathbf{ca}}$, $Q_{\mathbf{ca}}$, que finalmente cierra el ciclo y obtenga el total, Q_T, que es la integral en el ciclo $\overline{\mathbf{abca}}$.

$$Q_T = \oint \delta Q.$$

iii) Muestre que $W_T = Q_T$.

iv) Como es un gas ideal, la energía interna es función sólo de T, por ello durante el proceso isotérmico $\overline{\mathbf{bc}}$, U es constante, pero el sistema realiza trabajo, ¿quién proporcionó la energía?

v) La eficiencia de una máquina la hemos definido como la razón:

$$\eta = \frac{trabajo\ total\ realizado}{calor\ entrante}.$$

Muestre que para este ciclo la eficiencia es:

$$\eta = 1 - \frac{\gamma\,(T_{\mathbf{b}} - T_{\mathbf{a}})}{(T_{\mathbf{b}} - T_{\mathbf{a}}) + (\gamma - 1)T_{\mathbf{b}} \ln(T_{\mathbf{b}}/T_{\mathbf{a}})},$$

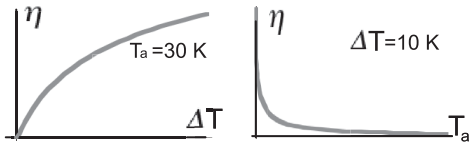
en donde $\gamma = C_p/C_V$.

vi) Las temperaturas alta y baja están conectadas por $T_b = T_a + \Delta T$. Escriba la expresión para la eficiencia η en términos de la temperatura baja T_a y la ΔT. Grafique, fijando una para variar la otra.

3.3. Considere las ecuaciones de estado:

$$p = \frac{RT}{(v-b)},$$

$$p = \frac{RT}{v}(1 - \frac{B}{v}).$$



Gráficas de la eficiencia del problema **3.2**.

En cada caso calcule el trabajo realizado por mol de la sustancia correspondiente, durante una expansión cuasiestática desde volumen inicial v_i al volumen final v_f si el proceso es:
i) isotérmico.
ii) isobárico.

3.4. La capacidad térmica molar a presión constante para un gas, varía con la temperatura como:

$$c_p = a + bT - c\frac{1}{T^2},$$

en donde a, b y c son constantes.
i) Grafique c_p como función de T, para diferentes valores de a, b y c. Discuta el comportamiento térmico de este material.
ii) Cuánto calor es transferido para elevar la temperatura desde T_i hasta T_f.

3.5. Considere la expresión (3.8), aplicada a un sistema hidrostático:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[p(T,V) + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV. \tag{3.8}$$

Esta es una forma Pfaffiana como se vió en §18, pero por condiciones físicas sabemos que este Pfaffiano debe ser una diferencial no exacta. Suponga, **absurdamente**, que **sí** es una diferencial exacta. Recuerde que sabemos que para una diferencial exacta, las derivadas cruzadas de sus coeficientes son iguales entre sí. Muestre entonces, que la termodinámica no tiene sentido. Según esto, cuál es valor de la derivada a la que llegó con la suposición absurda:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

3.6. En el caso de un gas paramagnético.
i) Muestre que:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,M} dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,M}\right] dV - \left[H - \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{T,V}\right] dM.$$

ii) Obtenga las expresiones correspondientes para las capacidades térmicas: $C_{V,M}$, $C_{V,H}$, $C_{p,M}$ y $C_{p,H}$.

3.7. De las ecuaciones de estado térmica y calórica del gas de van der Waals obtenga que:
i)

$$C_p - C_v = RT\frac{1}{[T - T_{esp}(v)]},$$

en donde T_{esp}(v) es la temperatura en la espinodal, cuya forma funcional es:

$$T_{esp}(v) = \frac{2a}{R}\frac{(v-b)^2}{v^3}.$$

Observe la divergencia cuando $T \to T_{esp}$. Haga una gráfica de $T_{esp}(v)$.
ii) Exprese la capacidad térmica a presión constante, en términos de las variables reducidas y muestre que resulta:

$$C_p - C_v = \frac{R\tau}{(\tau - 9(\omega - 1/3)^2/4\omega^3)}.$$

3.8. Considere que la energía interna U, de un sistema hidrostático es función de T y p. Obtenga las siguientes relaciones:
i)

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]dp.$$

ii)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - pV\beta.$$

iii)

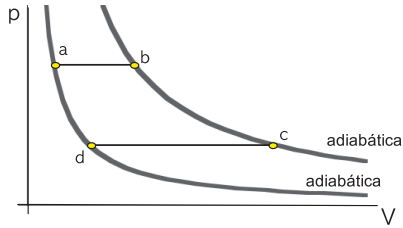
$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = pV\kappa_T - (C_p - C_V)\frac{\kappa_T}{\beta}.$$

3.9. Con ayuda de la función definida por (3.21) en el espacio (p, V), muestre que ΔS es positiva si ocurre cualquiera de las dos relaciones siguientes: $p > p_0$, $v > v_0$ o ambas.

3.10. Considere un sistema para el cual $\beta = 1/T$ y $\kappa_T = 1/p$, de donde se deriva la ecuación del gas ideal $pV = nRT$. ¿Qué ocurre si ahora la ecuación de estado calórica no es la del gas ideal $U = U(T)$, sino que es $U = aT - bp$?, en donde a y b son constantes.

Obtenga las dos capacidades térmicas C_v y C_p de este gas.

3.11. El ciclo de la figura es el ciclo de Joule, constituido por dos isóbaras y dos adiabáticas, y realizado con un gas ideal de capacidades térmicas constantes.



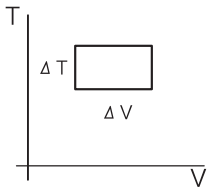
Ciclo de Joule del problema **3.11**.

Pruebe que la eficiencia del ciclo es:

$$\eta = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma},$$

en donde $p_2 > p_1$.

3.12. Una máquina usa un gas ideal como sustancia que opera como intermediario en la transformación de $Q \to W$. El ciclo que realiza el gas es un rectángulo cuyos lados son $\Delta T = (T_2 - T_1) > 0)$ y $\Delta V = (V_2 - V_1) > 0$.



Ciclo rectangular en el espacio (T, V), *del problema* **3.12**.

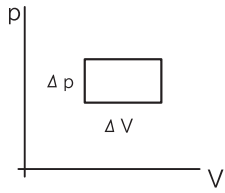
Muestre que la eficiencia de la máquina es:

$$\eta = R\,(T_2 - T_1)\,\frac{1}{C_V(T_2 - T_1) + RT_2\ln(V_2/V_1)}\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

3.13. Un motor trabaja según un ciclo que, representado en el espacio (p, V) es un rectángulo.

en donde $\Delta p = p_2 - p_1$ y $\Delta V = V_2 - V_1$. La sustancia que realiza el ciclo, es un gas ideal de capacidades térmicas constantes.

i) Calcule el trabajo total realizado en un ciclo.

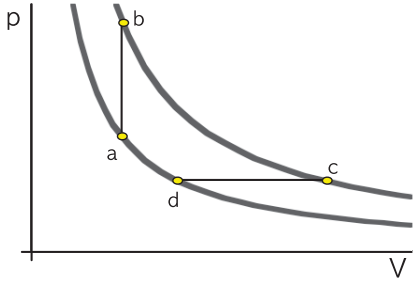


Ciclo rectangular en el espacio (P, V)*, del problema* **3.13**.

ii) Indique en qué partes del ciclo se intercambia calor, e indique también la clase de dispositivos que el experimental requiere para controlar el proceso y finalmente, calcule la cantidad total de calor intercambiada con el sistema.
iii) De lo anterior obtenga que la eficiencia de la máquina es:

$$\eta = \frac{(\gamma - 1)}{[V_1/\Delta V + \gamma p_2/\Delta p]}.$$

3.14. El ciclo de la figura siguiente es el ciclo de Sargent para un gas ideal de capacidades térmicas, C_V y C_p, constantes.



Ciclo de Sargent en el espacio (T, V)*, del problema* **3.14**.

El ciclo está constituido por dos adiabáticas, una isócora y una isóbara.
i) Muestre que la eficiencia del ciclo es:

$$\eta = 1 - \gamma \frac{T_c - T_d}{T_b - T_a},$$

en donde $\gamma = C_p/C_V$.

ii) Ya que una adiabática conecta los estados $\overline{bc}$ y la otra los estados $\overline{da}$, muestre que la eficiencia toma la forma:

$$\eta = 1 - \gamma \left(\frac{V}{V_c}\right)^{\gamma-1} \frac{T_b - T_a(V_c/V_d)^{\gamma-1}}{T_b - T_a}.$$

en donde $V = V_a = V_b$.

3.15. Discuta la factibilidad de construir una máquina cuya energía se encuentre almacenada en un tanque de aire comprimido. Haga un esquema del *ciclo* que realiza y los *ciclos* subsecuentes. ¿es realmente un ciclo? ¿el sistema regresa al estado inicial?

3.16. Si la ecuación de estado de un alambre elástico que relaciona a la tensión τ, la temperatura T y la longitud L, es:

$$\tau = k_0 T \left\{ \left(\frac{L}{L_0}\right) - \left(\frac{L_0}{L}\right)^2 \right\},$$

en donde k_0 es una constante y L_0 es la longitud del alambre a tensión cero, $\tau(T, L_0) = 0$.
i) Calcule el trabajo realizado para estirar al alambre cuasiestática e isotérmicamente, de la longitud $L = L_0$ a $L = 2L_0$.
ii) Grafique las isotermas en el espacio $(T, x = (L/L_0))$; note que necesariamente $x > 1$.

3.17. Sea un gas ideal contenido en un cilindro con un pistón de área A que se mueve sin fricción. Cuando la presión interna tiene el valor de la presión atmosférica p_0, el pistón está en reposo en la posición x_0 respecto del fondo del cilindro. Si ahora el gas es comprimido desplazando el pistón a una distancia x, calcule la correspondiente *constante* del resorte, la constante elástica F/x, si:
i) la compresión fue isotérmica.
ii) si fue adiabática.
iii) ¿hay alguna ventaja de este sistema frente a un típico resorte?

3.18. Pruebe que el trabajo realizado en un proceso cuasiestático-isotérmico, sobre una sustancia magnética que obedece la ecuación de Curie es:

$$W_T = -\frac{T}{C}\left\{\frac{1}{2}M_f^2 - \frac{1}{2}M_i^2\right\} = -\frac{C}{T}\left\{\frac{1}{2}H_f^2 - \frac{1}{2}H_i^2\right\}.$$

Dibuje el correspondiente proceso.

3.19. Si un tiempo de 100 ms después de la detonación de una bomba, la esfera de fuego tiene un radio de 30 *metros* y una temperatura de 300,000 K, estime el radio cuando la temperatura ha decaido hasta los 3,000 K.

i) Considere que se trata de un gas ideal, con una γ=1.5, que realiza una expansión adiabática.
ii) Considere que es radiación electromagnética en equilibrio térmico la que realiza la expansión adiabática.

3.20. La energía molar de un gas monoatómico que obedece la ecuación de van der Waals es $U = C_V T - n^2 a/V$, en donde n es el número de moles. Suponga que se realiza una expansión libre de Joule, desde el estado inicial (T_i, V_i) al estado final (T_f, V_f).
i) Muestre que, a diferencia de lo que le ocurre a un gas ideal, ahora sí hay un cambio en la temperatura y es:

$$\Delta T = T_f - T_i = -\frac{n^2 a}{C_V V_i V_f}\,(V_f - V_i) < 0.$$

Justifique intuitivamente, lo que ocurre con las moléculas en interacción, cuando el gas se encuentra ocupando un volumen pequeño, V_i, y compare con la situación final, correspondiente a tener un volumen $V_f > V_i$.
ii) Determine también la diferencia de presiones $\Delta p = p_f - p_i$, entre los estados final e inicial, en esta expansión libre del gas de van der Waals.

3.21. Suponga que disponemos de un recipiente que consta de dos cámaras perfectamente aisladas y separadas entre sí por un espejo perfecto, el cual no absorbe ni transmite nada, sólo refleja. La cámara de la izquierda contiene radiación térmica a temperatura T_i y ocupa un volumen V_i. La cámara de la derecha fue construida de tal manera que inicialmente no contiene radiación. Si eliminamos el espejo perfecto que divide a las dos cámaras, eliminamos una constricción interna, como ocurrió con la expansión libre del gas ideal en el experimento de Joule, entonces se producirá una expansión libre de la radiación. Para el estado final de equilibrio calcule:
i) La temperatura.
ii) La presión.
iii) La densidad de energía.
iv) El valor de la entropía final de la radiación cuya expresión:

$$S = 4\left(\frac{a}{3}\right)^{1/4} p^{3/4} V,$$

se empleó al estudiar el ciclo de Carnot para la radiación.

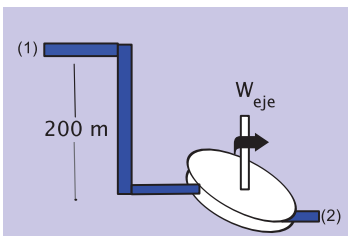
3.22. ¿Las siguientes infinitesimales son diferenciales exactas o no?
i) $du = dx + dy$.
ii) $dv = xdx + xdy$.
iii) Dependiendo de la respuesta a los anteriores dos incisos, determine la función cuya diferencial sea exacta.

3.23. ¿La siguiente infinitesimal, es diferencial exacta o no?

$$du = \left(y - x^2\right) dx + \left(x + y^2\right) dy.$$

Si lo es, determine $u = u(x, y)$.

3.24. Se desea apreciar la capacidad de una planta hidroeléctrica para generar energía útil. La entrada la señalaremos por (1) y la salida por (2). Un río entrega 40 *metros* cúbicos de agua por segundo, $\dot{V} = 40m^3/s$, a una temperatura de 10^oC y una atmósfera de presión. Descarga en (2) casi a una atmósfera de presión, a una temperatura de 10.2^oC pero 200 *m*, más abajo de la entrada, como indica la figura asociada a este problema.



Esquema de la hidroeléctrica del problema **3.24**.

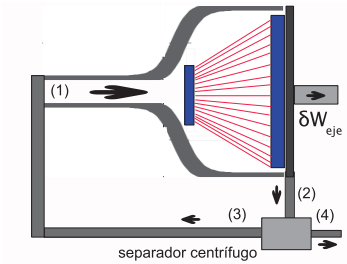
i) Muestre que la potencia es $\dot{W} = 44.8\ MW$. Suponga que la diferencia de entalpias por unidad de masa está dada por:

$$h_2 - h_1 = c_v \left(T_2 - T_1\right) + \left(\frac{p_2 - p_1}{\rho}\right),$$

en donde la capacidad térmica es $c_v = 4.2KJ/kgm\ ^oK$, y la densidad del agua es $\rho = 1,000kgm/m^3$.
ii) ¿Cuántos metros cúbicos por segundo entran a la Ciudad de México?
iii) ¿Cuántos *MW* requiere una pequeña ciudad?
(El río Amazonas entrega 219,000 m^3/seg*; el Congo 41,800* m^3/seg*; el Nilo 2,830* m^3/seg*, y el río Bravo (o río Grande) 75* m^3/seg*).*

3.25. El oxígeno a 200 K y 60 atm, entra por (1) a un turboexpansor que entrega trabajo, W. El expansor descarga por (2), a un separador del que salen por un lado líquido saturado, en (4) y por (3) sale vapor saturado, ambos, el líquido y el vapor se encuentran a una atmósfera de presión. El sistema está adiabáticamente aislado.

La potencia que entrega la turbina o expansor, es de $\dot{W} = 1700\ W = 406\ cal/s$:



Esquema del separador centrífugo del problema **3.25**.

La cantidad de oxígeno que entra es de $\dot{m} = 15gr/s$. ¿Qué por ciento de licuefacción se consigue y cuál es la tasa de producción de oxígeno líquido? ¿Cuál es la temperatura de salida?

(*Recuerde que la masa del oxígeno molecular es de 32 y que la masa se conserva.*)

Y los datos de la entalpía, que se pueden ver de la gráfica del oxígeno para los estados señalados, son:

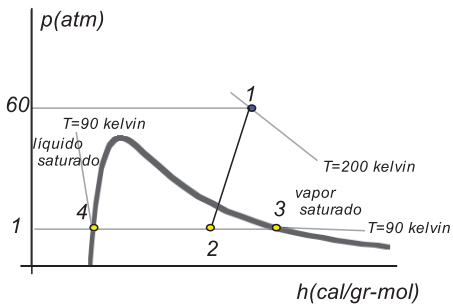
$$h_1 = 2,330 \ \frac{cal}{gr - mol},$$

$$h_3 = 1,800 \ \frac{cal}{gr - mol},$$

y

$$h_4 = 150 \ \frac{cal}{gr - mol}.$$

¿cuánto cree usted que valga h_2?



Información experimental del oxígeno requerida para de problema **3.25**.

3.26. Un mol de un gas ideal monoatómico efectúa un ciclo de Carnot. La temperaturas alta, T_2, es de 400^{o}K y la baja, T_1, es de 300^{o}K. El proceso isotérmico a temperatura alta se inicia cuando el sistema, v_a, tiene un volumen de un litro y termina cuando el volumen, v_b, vale cinco litros.
i) calcule la eficiencia η.
ii) calcule q_2.
iii) con esto determine el trabajo total realizado w_T.
iv) y q_1.
(Recuerde que la constante universal de los gases es:
R=8.314 joules/mol ^{o}K)

3.27. La variable de estado: energía interna U para una sustancia pura, es una función de tres variables T, V y n, es decir $U = U(T, V, n)$. Considere dos sitemas termodinámicos: uno tiene una energía interna

$$U = \frac{3}{2}nRT - a\frac{n^2}{V}.$$

y el otro tiene una energía interna

$$U = \frac{5}{2}nRT - a\frac{n^2}{V}.$$

i) Termodinámicamente ¿En qué difieren?
ii) Para el primer caso calcule las primeras derivadas parciales.
ii) Para el primer caso calcule las segundas derivadas parciales y también las derivadas cruzadas. ¿Qué observa?

3.28. Un compresor diseñado para comprimir aire, (78% de nitrógeno), se emplea para comprimir helio y en este caso se observa un sobrecalentamiento, ¿por qué? Suponga que para ambos gases la compresión es aproximadamente adiabática y que la presión inicial es la misma. Considere que el gas helio se comporta como un gas ideal monoatómico y por ello $\gamma_{He} = 5/3$ y que el gas nitrógeno se comporta como un gas ideal diatómico y por ello $\gamma_{N_2} = 7/5$ ¿será eso importante?

3.29. La radiación térmica en equilibrio en una cavidad de volumen V, es muy especial y tenemos que definir adecuadamente algunas de las propiedades termodinámicas ya mencionadas para otros sistemas. Por ejemplo, la capacidad térmica la definiremos por unidad de volumen, $c_v = C_V/V$. Recuerde que las ecuaciones de estado son: $p = u(T)/3$ y $u = U/V = \sigma T^4$. Además visualice el proceso que se requiere para la medida de esta capacidad térmica; para ello haga una gráfica en el espacio (p, V) del proceso de transferencia de calor, cuando pasa de la isoterma T a la isoterma $T + dT$ a volumen constante. Recuerde que las isotermas de este gas: radiación en equilibrio, no son como las de un gas ideal, no se confunda.

3.30. La ecuación de estado de un gas ideal $pV = nRT$ puede escribirse en términos de la densidad de masa $\rho = n\mu/V$, en donde μ es el peso (masa) molecular, como $p = \rho RT/\mu$.
a) Muestre que la velocidad isotérmica del sonido c_T para un gas ideal es:

$$c_T = \left(\frac{R}{\mu}T\right)^{1/2}.$$

b) Muestre que las dos velocidades del sonido: la adiabática y la isotérmica, están relacionadas por la expresión:

$$c_S = \sqrt{\gamma}\, c_T.$$

c) Muestre que la velocidad del sonido c_S en el aire si $\gamma = 1.41$, $\mu = 28.9$ y $T = 273K$, vale $c_S = 332m/s$.
d) Muestre que la energía interna del gas ideal puede escribirse como:

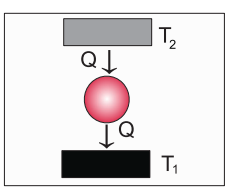
$$U = U_0 + \frac{\mu}{\gamma(\gamma-1)}c_S^2.$$

3.31. Consideremos la función entropía del gas ideal, dada por la ecuación (3.20). Calcule la diferencia de entropía $\Delta S = S_f - S_i$ entre dos estados final e inicial generados de los siguientes procesos:

i) Si un mol de gas ideal, a temperatura T, realiza una expansión libre del volumen V al volumen $2V$.

ii) Suponga dos gases ideales diferentes, cada uno a temperatura T y de medio mol, ocupando un volumen V en recipientes separados. Una ambos recipientes y permita el mezclado de ambos gases. Suponga que para un sistema compuesto, la entropía es aditiva en en sus constituyentes.

iii) ¿Y si mezclamos, como en el inciso anterior, dos gases ideales pero iguales?



Considere el pequeño círculo y haga el balance de energía que requiere el problema **3.32** *de acuerdo a la convención de signos establecida en la primera ley.*

3.32. Al examinar la interacción térmica entre dos sistemas a temperaturas diferentes, Clausius observó que existe una propiedad

que, o es cero o es menor que cero, pero no puede ser mayor que cero. Considere que el pequeño circulo recibe Q del sistema a temperatura T_2 y entrega Q al sistema a temperatura T_1. Muestre que si $T_2 > T_1$, entonces la propiedad

$$\Phi = -\frac{|Q|}{T_1} + \frac{|Q|}{T_2} < 0$$

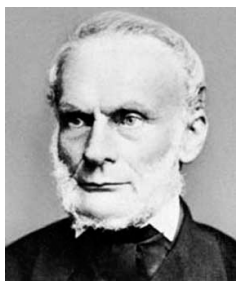
ocurre. Observe que si las temperaturas son iguales $\Phi = 0$. Diga por qué, en cambio en la naturaleza nunca se observa que $\Phi > 0$.

Actividad y descanso derivan de la ilusión.
Hsin Hsin Ming de Sosan.

Capítulo cuatro
Segunda Ley

"Die Energie der Welt ist constant.
Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu".

Rudolph Clausius.
"Mechanische Wärmetheorie", (1865).



La primera ley de la termodinámica, generalización de la ley de conservación de la energía, nos obligó a suponer la existencia de una nueva variable de estado, la energía interna; a suponer también la existencia de la ecuación de estado calórica. Se observó que hay dos formas de interaccionar con el sistema para cambiar su energía, una forma es mediante la realización de trabajo y la otra es mediante la nueva interacción térmica, característica de la termodinámica, la transferencia de calor. Fue necesario definir las capacidades térmicas y los calores latentes, que son susceptibilidades o inercias térmicas que el experimental puede medir directamente. Y también la primera ley estableció una relación entre las capacidades térmicas (C_A, C_a), cuya diferencia $C_A - C_a$, depende de ambas ecuaciones de estado: la térmica y la calórica. Y como no es posible determinar completamente la dependencia funcional de las ecuaciones de estado de argumentos puramente termodinámicos, fue necesario recurrir a información experimental y así lo hicimos para cuatro diferentes sistemas: el gas ideal, el gas de van der Waals, la radiación electromagnética en equilibrio en una cavidad y, finalmente, con un paramagneto. En estos cuatro casos se introdujo información cuya consistencia no estaba

probada. En este capítulo veremos que la segunda ley proporciona la herramienta para probar la consistencia entre las ecuaciones de estado. También, cuando calculamos la eficiencia del ciclo de Carnot para los cuatro casos mencionados, vimos que —además de obtener siempre el mismo resultado, la misma eficiencia independientemente del sistema y sólo dependiente de las temperaturas— fue posible expresar a la transferencia infinitesimal de calor dividida por la temperatura, $\delta Q/T$, en términos de la diferencial de una nueva y desconocida —conceptualmente— función de estado S. Por ello, fue posible determinar en cada caso la dependencia funcional de S, lo cual nos permitió parametrizar a las adiabáticas.

El hecho de que la primera ley y la información relativa a las ecuaciones de estado térmica y calórica de un sistema, permita construir la expresión $\delta Q/T = dS$, nos dice que la segunda ley de la termodinámica debe ser algo más que esta igualdad. Es necesario, por un lado, introducir el concepto asociado a la función S y, por otro, proporcionar una expresión matemática no deducible de la primera ley y en consecuencia, más rica físicamente que la igualdad anterior.

La información fenomenológica que genera la segunda ley es la existencia irrefutable de los procesos irreversibles.[80] *Hasta ahora siempre hemos considerado procesos cuasiestáticos reversibles de sistemas en contacto con los alrededores, de manera tal que el experimental siempre tiene control sobre el sistema. Y un proceso podía realizarse en un sentido o en el opuesto, restaurándose todo a la situación inicial, tanto en el sistema, como en los alrededores. Sin embargo, existen procesos que ocurren en una sóla dirección y no es posible restaurar el universo termodinámico a la situación original. Este hecho obliga a la introducción de una nueva variable de estado S,* **la entropía**, *cuyo comportamiento es tal que, si en el interior de un sistema compuesto y aislado, ocurren procesos irreversibles, el valor de S crece. O si en el interior de ese sistema, compuesto y aislado, ocurren sólo procesos reversibles, el valor de S permanece constante. Lo anterior implica que cuando existen procesos irreversibles hay creación de entropía y siendo S una variable de estado, no podremos nunca deshacernos de ella una vez creada. Esta es la manera de introducir la información fenomenológica en relación con la existencia de los procesos naturales, reales, que en general son procesos no cuasiestáticos, procesos irreversibles. En este capítulo examinaremos además, las implicaciones de la existencia de la nueva variable de estado S y, salvo por la tercera ley que obviamente no hemos visto, al final de este capítulo tendremos casi completo el cuadro teórico de la termodinámica.*

[80] Ver: *Faraday, Maxwell, and Kelvin*, by D. K. C. MacDonald,Anchor Books, 1964.

§24. Procesos irreversibles

Recordemos que al inicio del capítulo tres definimos a un sistema compuesto: el universo termodinámico, S⋃R, que consta del sistema de interés S y de los alrededores R. Es mediante los alrededores R que podemos guiar, controladamente, o no, al sistema S, y por ello los alrededores R podrán ser numerosos y complejos, o no. Ahora supongamos que cuando el sistema S cambia del estado α a otro estado α' también los alrededores R cambian del estado β al β'.

Hemos establecido el universo termodinámico y no lo vamos a modificar, hemos puesto en él todos los elementos necesarios para manipular de diferentes maneras al sistema. Tendremos toda clase de paredes y válvulas. Tendremos muchos baños térmicos, de temperatura fija, que ceden calor al sistema y muchas atmósferas, de presión fija, que ceden volumen al sistema, etc.

Ahora diremos que un proceso es **reversible** cuando es posible hacer regresar al sistema del estado α' al estado inicial α y simultáneamente los alrededores regresan del estado β' al inicial β. Entonces se dice que el proceso $(\alpha, \beta) \rightarrow (\alpha', \beta')$ es reversible. Es necesario darse cuenta que la trayectoria del proceso de ida podrá o no coincidir con la trayectoria de regreso, lo único realmente importante es que el sistema y los alrededores realizan un proceso cíclico. Sin embargo los procesos físicos reales tardan un tiempo finito en realizarse y seguramente, también, la fricción está presente. Los procesos reversibles son una idealización. Entonces diremos que un proceso que no es reversible, es irreversible y si ese es el caso, aún podremos seguramente restaurar al sistema S al estado original, pero **no** a los alrededores y en el proceso de regreso ocurre que $(\alpha', \beta') \rightarrow (\alpha, \beta'')$, donde los estados β asociados a los alrededores son tales que $\beta \neq \beta' \neq \beta''$, y consecuentemente el universo termodinámico S⋃R no es el mismo que al principio. Entonces, el sistema S realizó un proceso **cíclico irreversible** porque, aunque S regresó al mismo estado inicial los alrededores R, no lo hicieron. Un ejemplo de proceso irreversible, que ya hemos discutido antes, es la expansión libre de un gas ideal, o sea el **experimento de Joule**, o la expansión libre, que nos permitió determinar la dependencia de la energía interna con el volumen.

Recordemos que este experimento se realiza con las dos cámaras completamente aisladas que se muestran en la *Fig.(4.1)*, de tal manera que la expansión es adiabática, $Q = 0$, y es libre porque aunque su volumen varía, no entrega trabajo al exterior, $W = 0$, porque no hay exterior que lo reciba. Entonces la energía interna es constante, $\Delta U = 0$. Experimentalmente se observó que en el caso de que el gas sea diluido, el estado final que se consigue al abrir la válvula

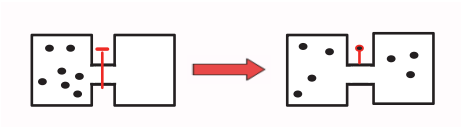


Fig.(4.1) Expansión libre de un gas.

tiene la misma temperatura que el estado inicial. Ambos estados deberán estar sobre la misma isoterma pero a presión y volumen diferentes, aunque no es posible conectarlos por ningún proceso como una sucesión de estados de equilibrio. Además, el sistema de dos cámaras y una válvula es el universo termodinámico, no hay más. Y como está completamente aislado, si así dejamos al sistema, así se quedará, ya que no hay alrededores adecuados para manipular al sistema y regresarlo al estado incial. Entonces el proceso es irreversible y ocurre espontáneamente en una sola dirección.

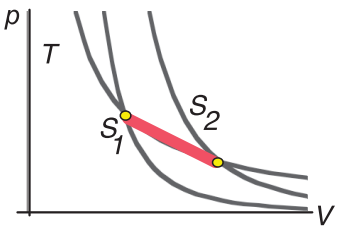


Fig.(4.2) En la expansión libre de un gas ideal ocurre la transición espontánea e irreversible, del estado inicial al final. Para ambos estados la temperatura es la misma y volumen final es mayor que el inicial. Como el sistema está aislado nunca entra calor, sin embargo la entropía final $S_2 > S_1$. Se creó entropía

El proceso de expansión libre, que conecta los estados inicial (*i*) y final (*f*), es un proceso totalmente fuera de equilibrio, violento, cuya descripción con la termodinámica clásica no es posible. En cambio los estados inicial y final son estados de equilibrio para los que es aplicable la termodinámica. La primera ley aplicada a este sistema simple nos ha permitido parametrizar a las adiabáticas y diremos que el estado inicial (T, V_i, p_i) se encuentra sobre la adiabática asociada al estado S_1. Pero al final de la expansión libre adiabática, con $Q = 0$, el sistema llega al estado final (T, V_f, p_f), en donde $V_f > V_i$. Consecuentemente, el estado final se encuentra sobre la misma isoterma que antes, pero a la derecha del inicial. Justo por ese

estado pasa otra adiabática parametrizada con el valor $S_2 > S_1$. Podemos mostrar esta desigualdad con ayuda de la ecuación (3.20) evaluando la entropía del gas ideal entre estos dos estados y la diferencia resulta:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma - 1} > 0.$$

Es necesario insistir en que la expansión libre es **adiabática**, pero el sistema ha pasado de una adiabática a otra sin que haya ocurrido un proceso de transferencia de calor, o sea que la expresión $\delta Q = dS$, no es válida en este ejemplo. Por supuesto que no es válida, ya que se obtuvo al discutir procesos cuasiestáticos reversibles y el proceso que discutimos ahora no cumple estas condiciones. Con este ejemplo vemos que la entropía tiene una existencia independiente de que ocurra o no transferencia de calor, y es claro que así debe ser, ya que es una variable de estado. Y ya que en este caso la entropía aumentó, podemos sospechar que deberá estar relacionada con la dirección en la que ocurren los procesos naturales; los procesos irreversibles.

En cambio, podemos realizar sobre otro sistema idéntico, un proceso de expansión a lo largo de una isoterma pero tal que este proceso sea ahora, cuasiestático-reversible. De manera que el sistema sea llevado, controlado en todo momento por el experimental, desde el estado *(i)* al estado *(f)*.

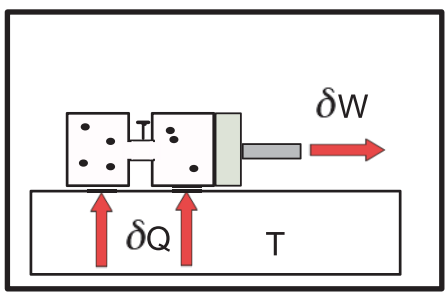


Fig.(4.3) Este es el universo termodinámico para que el gas ideal realice una expansión cuasiestática reversible, del estado inicial (1) *al estado final* (2).

En este proceso se transfiere calor al sistema desde el baño térmico y se realiza trabajo sobre el exterior mediante un pistón móvil. Como se trata de un gas ideal y el proceso es isotérmico, entonces la energía $U(T)$ es constante, y los *joules* del trabajo realizado son

los mismos *joules*, numéricamente, que entraron en forma de calor. En la transferencia de calor Q, se transfirió tanto energía como entropía. En cambio en la transferencia de trabajo W, al **sistema mecánico puro**, sólo se transfiere energía, la entropía se queda en el sistema. Por eso, el estado final se encuentra en la adiabática $S_2 > S_1$.

Si queremos regresar al estado inicial, debemos invertir el proceso mediante una compresión isotérmica, cuasiestática. Al comprimir, devolvemos el trabajo acumulado como energía en el **sistema mecánico puro**, que la devuelve sin pérdida y como la compresión es isotérmica, entregamos calor al baño y simultáneamente le devolvemos la entropía. Todo regresa al estado inicial, el proceso es reversible, sólo hubo una redistribución de la entropía en el interior del universo termodinámico. En cambio, en la expansión libre hubo creación de entropía, podemos quitársela y echarla en cualquier otro lugar, contaminando, pero no la podremos destruir.

§25. Enunciado de Clausius y de Kelvin-Planck

Estos enunciados conducen a la segunda ley en su forma matemática y son el reconocimiento y visualización de que existen los procesos irreversibles. Ambos enunciados aunque son diferentes, en el sentido de que resaltan dos tipos de procesos irreversibles, se probará que son equivalentes.

El enunciado de Kelvin incluye en su fenomenología a la disipación del trabajo.[81] En el enunciado de Clausius la observación fenomenológica no incluye para nada el trabajo, sino únicamente interacciones térmicas entre sistemas que no están en equilibrio térmico.

Como parte de nuestra intuición, o prejuicios, vemos como **naturales** los fenómenos que ocurren en una sola dirección. A los objetos en movimiento los vemos detenerse por la fricción en este mundo real; la energía cinética es disipada por la fricción con una superficie y por la viscosidad del aire que lo rodea. El objeto se detiene pero la superficie no es la misma que antes, pues sus múltiples rugosidades fueron alisadas y seguramente la temperatura de las superficies de contacto aumentó. Lo que no ocurre es que de súbito, el objeto ya en reposo, adquiera de nuevo la energía cinética disipada en las superficies, por una acción coordinada de muchos objetos; desde átomos, hasta las mismas rugosidades; desde escalas microscópicas, hasta la escala macroscópica que observamos. Esta obvia fenomenología es la que debemos introducir en la termodinámica.

[81] Como lo notó Rumford y también Joule.

Podemos *darle cuerda* a un mecanismo; realizar trabajo comprimiendo un resorte y con su ayuda hacer andar el mecanismo. El trabajo finalmente será disipado. No hay límite, podemos disipar todo el trabajo que queramos. Una resistencia eléctrica en el interior de un líquido, lo calentará. O unas paletas puestas a girar por un mecanismo serán frenadas por la viscosidad del líquido, aumentando su temperatura.[82] Todos estos procesos marchan espontáneamente en una dirección y la transformación $W \to Q$, es ilimitada. El proceso inverso no ocurre espontáneamente. Si lo queremos realizar controladamente, tenemos que pagar por ello, tenemos que **compensar** la transformación, en palabras de Clausius.[83] El proceso de transformación inverso $Q \to W$, no es espontáneo y tiene un costo. Existe una **asimetría** en la naturaleza y esa asimetría se exhibe en la segunda ley de la termodinámica.

Ahora, veamos cómo esta fenomenología se reescribe varias veces hasta terminar en el enunciado de **Kelvin**.

♢ *Un proceso en el cual el trabajo disipado se transforma en calor y es transferido a otro cuerpo aumentando su energía interna, sin ningún otro cambio, es irreversible.*

O equivalentemente el enunciado en negativo:

♢ *Es imposible convertir todo el calor tomado de un cuerpo a temperatura uniforme, en trabajo, sin producir ningún otro cambio.*

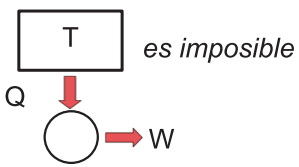


Fig.(4.4) Enunciado de Kelvin-Planck.

Y finalmente, como indica la *Fig.(4.4)*.

♢ "*Toda transformación cíclica cuyo único resultado sea el de tomar calor de una fuente a una temperatura dada y convertirlo integramente en trabajo, es imposible.*"

Este es el enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley de la termodinámica que, por lo dicho en los anteriores párrafos, implica que es imposible que la eficiencia η de una máquina de Carnot sea igual a la unidad.

[82] Con este experimento Joule determinó el equivalente mecánico del calor.
[83] Empleada también, pero más tarde, por Planck.

Veamos ahora, cómo resulta el enunciado de Clausius. Sean dos *sistemas finitos* a temperaturas T_1 y T_2, diferentes. El universo termodinámico consta sólo de estos dos sistemas aislados. Cuando se ponen en contacto térmico, mediante una pared diatérmica, los dos sistemas después de un tiempo llegarán a un estado final de equilibrio térmico. Esto es casi la ley cero de la termodinámica, pero ahora lo realmente importante es darse cuenta de que el fenómeno inverso no ocurre espontáneamente. Entonces diremos que:

♢ *Un proceso que no produce otra cosa, más que la transferencia de calor de un cuerpo caliente a uno frío, es irreversible .*

O equivalentemente su enunciado en negativo.

♢ *Es imposible que ocurra una transferencia espontánea de calor de un cuerpo frío a uno caliente, sin producir ningún otro cambio.*

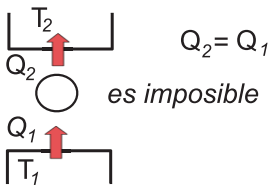


Fig.(4.5) Enunciado de Clausius.

Y finalmente, como indica la *Fig.(4.5)*.

♢ "*Toda transformación ciclica cuyo único resultado sea el de absorber calor de un cuerpo frío y cederlo a uno caliente, es imposble.*"

Este es el enunciado de Clausius. Denotemos el enunciado de Kelvin por K y a su negación por $\overline{K}$, de igual manera sea C el enunciado de Clausius y su negación $\overline{C}$.

Ahora demostraremos que $C \Leftrightarrow K$, de acuerdo al siguiente procedimiento:

i) veremos que $\overline{K}$ implica $\overline{C}$.

ii) veremos que $\overline{C}$ implica $\overline{K}$.

Entonces $C \Leftrightarrow K$.

Si $\overline{K}$ es válido, significa que existe una máquina que operando en ciclos extrae calor de una fuente a temperatura T_2 y la transforma íntegramente en trabajo y es la única consecuencia, entonces podemos emplear este trabajo producido para hacer operar una máquina reversible entre dos temperaturas (es de Carnot), pero operando como refrigerador acoplado a la primera, como se indica en la *Fig.(4.6)*, y en donde $T_1 < T_2$. Vemos que $\overline{K} \Rightarrow \overline{C}$.

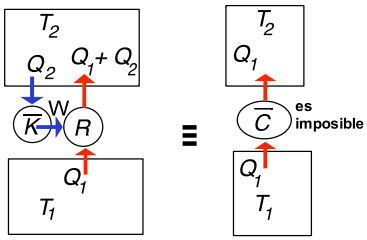


Fig.(4.6) Equivalencia en un sentido.

La *Fig.(4.6)* nos dice que la máquina equivalente viola el enunciado de Clausius.

Si $\overline{C}$ es válido, significa que existe una máquina que, operando en ciclos, transfiere calor de una fuente térmica a baja temperatura T_1, a otra de más alta temperatura T_2 y es la única consecuencia. Si esta máquina es acoplada con una reversible que opera entre las mismas dos fuentes (es de Carnot), obtendremos lo que indica la *Fig.(4.7)*.

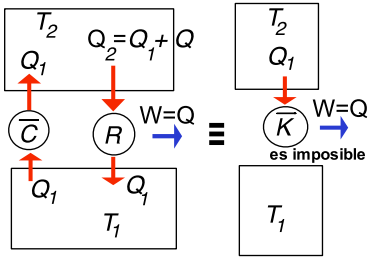


Fig.(4.7) Equivalencia en el otro sentido.

La *Fig.(4.7)* nos dice que la máquina equivalente viola el enunciado de Kelvin. Con esto se ha mostrado que ambos enunciados son equivalentes.

§26. Teorema de Carnot y corolario

En el capítulo tres, calculamos la eficiencia del ciclo de Carnot para cuatro diferentes sistemas: el gas ideal, el gas de van der Waals,

la radiación electromagnética en equilibrio en una cavidad y finalmente con un paramagneto. En todos estos casos la eficiencia del ciclo de Carnot resultó ser siempre la misma $\eta = 1 - T_1/T_2$, en donde $T_1 < T_2$. Veremos que esto no es una coincidencia, de hecho pudimos haber ahorrado el cálculo —pero siempre es bueno hacerlo— de haber conocido el **teorema de Carnot**:

Ninguna máquina térmica, operando en ciclos entre dos fuentes de temperaturas fijas, tiene una eficiencia mayor que la de una máquina reversible operando entre las mismas dos fuentes.

Los cálculos que se hicieron en aquella ocasión fueron útiles, pero innecesarios, porque el teorema de Carnot implica como corolario, un comportamiento **universal** para todas las máquinas reversibles que operan entre dos fuentes y los cuatro ejemplos que discutimos, fueron máquinas reversibles operando entre dos fuentes. Para mostrar el teorema en primer lugar, consideremos dos fuentes o baños térmicos de temperaturas $T_1 < T_2$ y dos máquinas operando entre ellas. Una de estas máquinas será una máquina arbitraria A, de la que no sabemos si es reversible o irreversible; pero la otra máquina es reversible R. Y ya que R es reversible, la pondremos a operar en reversa, como refrigerador, por lo que requiere la entrada de trabajo W, que es la misma cantidad de trabajo que entrega cuando opera como máquina. Es reversible.

Después, pondremos a operar a la máquina A que produce la misma cantidad de trabajo, W, que el refrigerador reversible requiere.

Pero cuando ambas trabajan como máquinas, tenemos que el trabajo de la máquina reversible R, es:

$$W = -|Q_1| + Q_2,$$

con una eficiencia:

$$\eta_R = \frac{W}{Q_2}.$$

Y para la máquina arbitraria A tenemos:

$$W = -|Q_1'| + Q_2',$$

con una eficiencia:

$$\eta_A = \frac{W}{Q_2'}.$$

Por reducción al absurdo, que es violar la segunda ley *a la* Clausius o *a la* Kelvin, obtendremos información. Supongamos que la eficiencia de la máquina arbitraria A es mayor que la eficiencia de la máquina reversible R:

$$\eta_A > \eta_R.$$

Ya que los trabajos son iguales, esta desigualdad implica que: $Q_2 > Q_2'$.

Además, ya que:

$$W = -|Q_1| + Q_2 = -|Q_1'| + Q_2',$$

se implica también que $Q_1 > Q_1'$. Con estos resultados podemos proceder a la demostración. Ya que no sabemos nada de la máquina arbitraria, ésta no la modificaremos. Pero debido a que la máquina R es reversible, ahora la haremos operar como refrigerador y acoplada con la máquina arbitraria y con las transferencias de calor que hemos determinado bajo la hipótesis $\eta_A > \eta_R$. La máquina compuesta que resulta, se indica en la *Fig.(4.8)*.

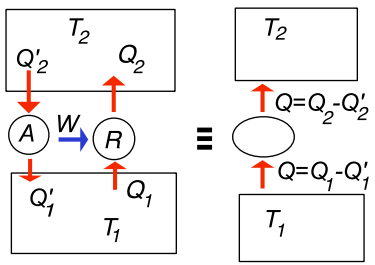


Fig.(4.8) Máquina acopladas que conducen al Teorema de Carnot.

Entonces la hipótesis $\eta_A > \eta_R$ implica la violación del enunciado de Clausius y como eso no puede ser, es necesario que se cumpla el complemento de la hipótesis absurda:

$$\eta_A \leq \eta_R.$$

Esto significa que la eficiencia de una máquina arbitraria, operando en ciclos entre dos fuentes a temperaturas fijas, no puede ser mayor que la de una máquina reversible operando bajo las mismas condiciones. Es claro que si la máquina arbitraria, A, es reversible:

$$\eta_{A=R'} \leq \eta_R.$$

Se puede repetir el argumento, pero con las máquinas intercambiadas para obtener:

$$\eta_R \leq \eta_{A=R'}.$$

Ambas expresiones implican necesariamente que:

$$\eta_R = \eta_{R'}.$$

De manera que todas las máquinas reversibles que operan entre las mismas dos fuentes poseen la misma eficiencia, independientemente de la naturaleza de la sustancia que realiza el ciclo. Esa es la razón por la que obtuvimos siempre el mismo resultado para la eficiencia de la máquina de Carnot en los cuatro ejemplos del capítulo tres.

Este resultado universal implica el establecimiento de un termómetro universal o escala universal de temperatura, que finalmente se le llamó **escala absoluta de temperatura**. Esta implicación la veremos en §30 como lo presenta Max Planck, en su libro.

La técnica que se ha empleado en los anteriores incisos es la técnica de ciclos. Lo que veremos ahora es la contribución más importante de esta técnica, que llevará a la formulación matemática de la segunda ley. Más adelante ilustraremos, con algunos ejemplos simples, cómo esta técnica de Carnot puede seguir proporcionando resultados, como los que consiguió en el siglo XIX. Y en el capítulo siete, veremos cómo esa técnica de ciclos desaparece ante la formulación gibbsiana de la termodinámica, generando una nueva visión y resultados rápidos y fáciles.

---

§27. Desigualdad de Clausius

La desigualdad de Clausius que obtendremos en este inciso, es esencialmente una relación entre las temperaturas de un número arbitrario de fuentes térmicas y las cantidades de calor intercambiadas, cedidas o absorbidas por ellas, mediante la acción de una máquina arbitraria que realiza un ciclo también arbitrario.

Por simplicidad, consideremos por ahora sólo tres fuentes térmicas cuyas temperaturas son: T_0, T_1 y T_2. El argumento podrá extenderse para incluir un número arbitrario de fuentes térmicas de temperatura fija. Considere el dispositivo indicado en la *Fig.(4.9)*. El rectángulo del centro es la máquina arbitraria, no necesariamente reversible, que realiza un ciclo durante el cual intercambia calor: Q_0, Q_1 y Q_2 con las fuentes, y realiza un trabajo total W, como se indica en la *Fig.(4.9)*. Por supuesto que sí hay limitaciones en el funcionamiento de esta máquina y el trabajo total realizado y las cantidades de calor intercambiadas con las fuentes, están acotados en su funcionamiento y deben ser consistentes con el enunciado de Kelvin o con el de Clausius de la segunda ley. Y para encontrar ese límite, acoplaremos la máquina arbitraria, desconocida, con dos máquinas reversibles de Carnot, totalmente conocidas, R_A y R_B,

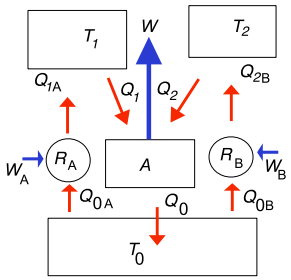


Fig.(4.9) Una máquina arbitraria interacciona con tres baños térmicos. Para determinar su funcionamiento se acopla con otras dos máquinas de Carnot.

pero trabajando como refrigeradores.
Al refrigerador R_A le daremos suficiente energía, en forma de trabajo W_A, para que opere de tal manera que:

$$Q_{1A} + Q_1 = 0. \tag{4.1}$$

De igual manera al refrigerador R_B le daremos W_B tal que:

$$Q_{2B} + Q_2 = 0. \tag{4.2}$$

Estas últimas dos condiciones implican que la máquina compuesta, constituida por tres máquinas acopladas, ya no interacciona con las fuentes térmicas a temperaturas T_1 y T_2. De manera que la máquina compuesta de la *Fig.(4.9)*, es equivalente a la máquina en la *Fig.(4.10)*.

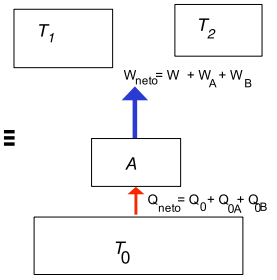


Fig.(4.10) Para que no se viole la segunda ley es necesario que $Q_{neto} \leq 0$.

El caso extremo en el funcionamiento de esta máquina compuesta es cuando $W_{neto} = 0$ y $Q_{neto} = 0$, que corresponde al caso en

el que no hay disipación y todos los procesos son reversibles. **Esto significa que la máquina arbitraria es reversible**. Sin embargo, sabemos que para que el dispositivo no viole el enunciado de Kelvin es necesario que la máquina compuesta reciba trabajo del exterior; es decir que $W_{neto} \leq 0$ y consecuentemente que entregue calor a la única fuente con la que está interaccionando, y que $Q_{neto} \leq 0$. Lo que significa que, en general, la máquina compuesta debe cumplir con:

$$Q_{neto} = Q_0 + Q_{0A} + Q_{0B} \leq 0. \tag{4.3}$$

Pero la expresión (4.3), depende de las cantidades de calor intercambiadas por las máquinas reversibles de Carnot que se han introducido para manipular al sistema real. Y queremos expresar a (4.3), sólo en términos de las cantidades de calor intercambiadas entre la máquina arbitraria y los baños.

Al estudiar el ciclo de Carnot en el capítulo anterior, obtuvimos la expresión (3.32):

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \tag{3.32}$$

con ayuda únicamenete del balance de energía proporcionado por la primera ley. Ahora apliquemos esta expresión a cada una de las máquinas de Carnot acopladas con la máquina arbitraria. Para R_A tenemos:

$$\frac{Q_{0A}}{T_0} + \frac{Q_{1A}}{T_1} = 0, \tag{4.4a}$$

y para R_B:

$$\frac{Q_{0B}}{T_0} + \frac{Q_{2B}}{T_2} = 0. \tag{4.4b}$$

Pero al acoplar a las máquinas reversibles como refrigeradores con el sistema arbitrario, lo hicimos de tal manera que entreguen la misma cantidad de calor que el sistema arbitrario obtiene de T_1 y T_2, de ahí resultaron las ecuaciones (4.1) y (4.2) que son:

$$Q_{1A} = -Q_1, \qquad Q_{2B} = -Q_2.$$

Estas expresiones nos permiten transformar a las ecuaciones (4.4) para obtener que para las máquinas reversibles A y B:

$$Q_{0A} = T_0 \frac{Q_1}{T_1} \qquad Q_{0B} = T_0 \frac{Q_2}{T_2}. \tag{4.5}$$

Al sustituir (4.5), en (4.3) y dividir[84] todo por T_0 obtenemos:

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \tag{4.6}$$

[84]Sabemos que es necesario tener cuidado cuando $T_0 = 0$, pero si Q_0 tiende a cero más rápido que T_0 tiende a cero, no hay problema. Esta observación conduce a a tercera ley de la termodinámica.

Ya se han eliminado consistentemente todas aquellas cantidades que hacen explícita la presencia de las máquinas reversibles. La expresión (4.6), caracteriza únicamente a la máquina arbitraria pues incluye sólo a las temperaturas de los baños térmicos y las cantidades de calor intercambiadas con los baños térmicos y todo es consistente con el enunciado de Kelvin. Sin embargo, la ecuación (4.6) debe ser acompañada con el texto que indique bajo qué condiciones se aplica la igualdad y cuándo la desigualdad. O lo que es lo mismo, cuando especifiquemos las características de la máquina arbitraria. Si la máquina arbitraria es reversible, debe ser válida la igualdad:

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{4.7a}$$

en donde el proceso de transferencia de calor Q_i, se realiza cuando la máquina se encuentra en equilibrio con el baño T_i. Si ocurrió disipación de trabajo (**Kelvin**) o si en el proceso de transferencia de calor entre la máquina y los baños, estos no se encontraban en equilibrio térmico (**Clausius**), entonces la máquina arbitraria es irreversible y sólo puede ser válida la expresión:

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0. \tag{4.7b}$$

En lo que sigue modificaremos la expresión (4.6), que describe a la máquina arbitraria que trabaja en ciclos, en interacción con tres baños. Para extender la situación anterior, al caso en el que la máquina arbitraria que trabaja en ciclos, se encuentra en interacción con un número muy grande de baños térmicos, i, a temperatura T_i, e intercambia cantidades infinitesimales de calor δQ_i. Entonces repitiendo el procedimiento obtenemos la extensión de (4.6):

$$\sum_{ciclo} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \tag{4.8}$$

Esta es la **desigualdad de Clausius** y es la forma que empleó para presentar a la segunda ley de la termodinámica. Es importante señalar que aquí T_i es la temperatura del baño número i, $T_i = T(baño\ i)$. Cuando el sistema y el baño se encuentran en equilibrio, ambas temperaturas coinciden, y si no coinciden el ciclo es irreversible.

Tomemos el límite cuando el número de fuentes térmicas es infinito y la transferencia de calor es infinitesimal. La expresión (4.8), para el ciclo realizado por la máquina, se transforma en:

$$\oint \frac{\delta Q}{T_{(baño)}} \leq 0, \tag{4.9}$$

en donde $T_{(baño)}$ es la temperatura del baño del que se recibe la δQ. Esta es la forma integral de la **desigualdad de Clausius (1854)**. Nuevamente es necesario incluir junto con la ecuación (4.9), un texto explicativo que indique bajo qué condiciones es aplicable la igualdad y cuándo la desigualdad.

Si todos los procesos son reversibles y no se disipa nada, que es el caso extremo cuando $W_{neto} = 0$ y $Q_{neto} = 0$, aplicamos la igualdad a cero:

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0. \tag{4.10}$$

Ya se ha demostrado que la ecuación (3.31) es un caso particular de ésta.

Si hay disipación y procesos fuera de equilibrio, hay entonces procesos irreversibles y la integral debe ser menor que cero:

$$\oint_{ciclo\ irrev} \frac{\delta Q_{irrev}}{T_{(baño)}} < 0. \tag{4.11}$$

♢ Consideremos ahora un proceso cíclico reversible cuya forma es totalmente arbitraria, como se indica en la *Fig.(4.11)*.

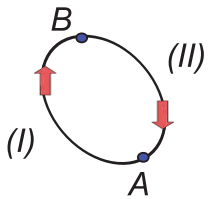


Fig.(4.11) Un ciclo reversible arbitrario.

El valor de la integral cíclica de $A \to B$ por el camino (I) y la continuación de $B \to A$ por el camino (II) es cero. Esto es lo que nos dice la ecuación (4.10). Pero esta integral puede descomponerse en dos contribuciones:

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{(I)\ A}^{B} \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \int_{(II)\ B}^{A} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0.$$

De donde resulta:

$$\int_{(I)\ A}^{B} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{(II)\ A}^{B} \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \tag{4.12}$$

que nos dice que la integral de trayectoria de $\delta Q_{rev}/T$, es independiente de la trayectoria. Esta condición implica que existe una nueva

variable de estado S, que llamaremos **entropía**, cuya diferencial exacta es:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}. \tag{4.13}$$

Entonces la integral en (4.12) es:

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_A^B dS = S(B) - S(A), \tag{4.14}$$

en donde hemos dejado de especificar la trayectoria, porque es independiente de ella. El resultado es sólo dependiente de los estados inicial $S(A)$ y final $S(B)$. Clausius en 1865, introdujo el término *entropía*[85] para designar el valor de la integral en la ecuación (4.14). Pero regresemos a la vida real llena de procesos irreversibles, en donde debe ser válida la ecuación (4.11), ¿cómo se comporta esta nueva variable de estado cuando hay procesos irreversibles? En el proceso cíclico en (4.11), están incluidos en general, los procesos irreversibles, que pueden ser en particular de naturaleza disipativa, pues siempre hay fricción en los procesos reales.

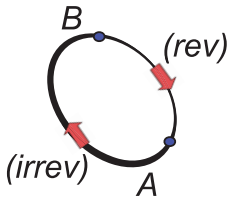


Fig.(4.12) Un ciclo real irreversible. En donde todo el comportamiento irreversible se ha colocado en el proceso $\overline{AB}$.

Vamos a separar, como lo indica la *Fig.(4.12)*, todos los procesos irreversibles en la sección (I) de la trayectoria y en la trayectoria (II), que es la de regreso, se realizan sólo los procesos reversibles; de esta manera, ponemos toda nuestra ignorancia en una parte del proceso cíclico y lo que sabemos en la otra. De la primera parte no podemos decir nada en detalle, pero veremos que la desigualdad de Clausius permite hacer afirmaciones globales sobre el comportamiento de la entropía cuando ocurren procesos irreversibles. Entonces la integral en este ciclo irreversible es:

$$\oint_{ciclo\ irrev} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(I)\ A}^{B} \frac{\delta Q_{irrev}}{T_b} + \int_{(II)\ B}^{A} \frac{\delta Q_{rev}}{T} < 0.$$

[85] Del girego $\grave{\epsilon}\nu\tau\rho o\pi\acute{\eta}$, transformación, evolución.

Pero la integral a lo largo de la trayectoria reversible (II), la conocemos bien, sólo depende del estado final e inicial. Entonces podemos obtener que:

$$\int_{(I)\ A}^{B} \frac{\delta Q_{irrev}}{T_b} < \int_{A}^{B} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = [S(B) - S(A)]\,,$$

al intercambiar los límites de integración. Entonces el resultado final es:

$$\int_{(irrev)\ A}^{B} \frac{\delta Q_{irrev}}{T_b} < [S(B) - S(A)]\,. \tag{4.15}$$

Note que en esta expresión ha desaparecido toda referencia al ciclo y a la máquina.

Podemos ahora expresar la condición general, sin referencia al tipo de proceso, como un proceso arbitrario; esto es:

$$\int_{(arb)\ A}^{B} \frac{\delta Q_{arb}}{T_b} \leq [S(B) - S(A)]\,. \tag{4.16}$$

De aquí veremos que se sigue el enunciado más popular de la segunda ley. Consideremos un sistema aislado en el estado inicial A, en cuyo interior hay constricciones internas por relajar. Al eliminar alguna constricción se inicia un proceso espontáneo, fuera de control por parte del experimental, que termina en el estado final B. ¿Qué nos dice la expresión general (4.16)? Como el proceso fue espontáneo, natural, el proceso antes arbitrario ahora es irreversible y, consecuentemente la igualdad desaparece, debe ser aplicable (4.15). Ya que el proceso ocurrió cuando el sistema se encontró aislado, el proceso es también adiabático, pues no entra ni sale calor, entonces:

$$\delta Q_{(arb)} = \delta Q_{(irrev)} = 0.$$

Y (4.15), nos dice finalmente que, para el sistema compuesto o universo termodinámico, el estado final B tiene una entropía mayor que el estado inicial:

$$S(A) < S(B).$$

Como nunca hubo transferencia de calor, que transporta entropía, sólo es posible la desigualdad si hubo creación de entropía como consecuencia del proceso irreversible. Esto tiene sentido porque la entropía es una variable de estado y como no puede disminuir, el sistema nunca regresa al estado inicial.[86]

[86]Esto en aquél momento, en manos de Clausius y de Helmholtz, tuvo un impacto filosófico, que implicó la muerte térmica del universo. Paul Davies ha dis-

Podemos aplicar la misma expresión general (4.16) al sistema compuesto y aislado, pero en el que ahora todos los procesos en su interior son reversibles. Entonces como todo es reversible, vale la igualdad en (4.16) y como está aislado:

$$\delta Q_{(arb)} = \delta Q_{(rev)} = 0,$$

entonces, para el sistema compuesto o para el universo termodinámico la entropía permanece constante:

$$S(A) = S(B).$$

§28. Formulación de Carathéodory

En el inciso §18 se reescribió a la primera ley como la forma Pfaffiana:

$$\delta Q = C_{a_1,a_2,...a_n} dT + \sum_{i=1}^{n} l_{a_i} da_i, \tag{3.29}$$

en donde $(T, a_1, a_2, ...a_n)$ son las variables independientes y los coeficientes que aparecen en (3.29), $C_{a_1,a_2,...a_n}$ y l_{a_i} son las capacidades térmicas y los calores latentes, respectivamente. Esta expresión es una infinitesimal, tan pequeña como se quiera, pero no debe se una diferencial exacta ya que *físicamente* Q, no es una variable de estado. Por ello los coeficientes deben ser tales que exhiban que la integral:

$$\int_i^f \delta Q,$$

tiene valores diferentes para las diferentes trayectorias que conectan a los estados i y f. En el inciso §20, al discutir los cuatro ejemplos, siempre obtuvimos, por construcción, que $\delta Q/T$ era igual a una diferencial exacta, es decir que $1/T$ es el factor integrante, y en cada caso obtuvimos por integración, de $\delta Q/T = dS$, a la función entropía S. Ahora, tenemos que advertir que siempre que el sistema tenga *dos grados de libertad*, es posible tener un factor integrante. Por eso en los ejemplos en §20 fue inmediato que apreciáramos quién era el factor integrante. Para situar en un contexto formal la anterior observación y para tener los elementos que nos permitan valorar la formulación de Caratheódory de la segunda ley, requerimos de un

cutido en su libro *los últimos tres minutos del universo*, que también se pudieron preguntar por el nacimiento. ¿Cuál es el efecto termodinámico del nacimiento del universo? tan sólo cien años más tarde y por accidente, Arno Penzias y Wilson, en 1964, detectaron los remanentes de este nacimiento: la radiación cósmica de fondo cuya temperatura actual es casi de tres grados kelvin.

breve paréntesis para discutir las formas Pfaffianas. Sea entonces la forma Pfaffiana, del tipo (3.29):

$$\delta\Pi_m = \Sigma_{i=1}^m X_i dx_i = \mathbf{X} \cdot d\mathbf{x}, \tag{4.17}$$

en donde tenemos m grados de libertad y las X_i son funciones de las variables independientes $(x_1, ..., x_m)$. Las formas Pfaffianas se dividen en dos clases muy diferentes:
a) Formas Pfaffianas Holonómicas, aquellas que tienen factor integrante.
b) Formas Pfaffianas no-Holonómicas, aquellas que no poseen factor integrante.

Para el caso *a)*, tenemos que hay formas Pfaffianas que son directamente iguales a una diferencial total exacta: es decir el factor integrante es la unidad:

$$\delta\Pi_m = \mathbf{X} \cdot d\mathbf{x} = d\Phi(x_1, ..., x_m) = \Sigma_{i=1}^m \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_i}\right) dx_i = \nabla\Phi \cdot d\mathbf{x}, \tag{4.18}$$

en donde:

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, ..., \frac{\partial}{\partial x_m}\right).$$

Entonces vemos que $\mathbf{X}$ es derivable de un potencial:

$$\mathbf{X} = \nabla\Phi,$$

cuyo rotacional deberá ser cero, es decir:

$$\nabla \times \mathbf{X} = \nabla \times (\nabla\Phi) = 0,$$

y si el número de grados de libertad es tres, $m = 3$, se implica que las derivadas cruzadas son iguales:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_i}. \tag{4.19}$$

Esta es la expresión que hemos pedido que sea válida para los coeficientes que aparecen en la diferencial de una variable de estado y que posteriormente veremos que se transforma en las llamadas *Relaciones de Maxwell*.

Nuevamente, para el caso *a)*: Consideremos que la forma Pfaffiana es holonómica, entonces ahora nos preguntamos por la condición que deben satisfacer los coeficientes de la forma Pfaffiana para que sea proporcional a una diferencial, es decir:

$$\mu(x_1, ..., x_m)\delta\Pi_m = d\Phi(x_1, ..., x_m) \tag{4.20}$$

Veamos el caso particular con $m = 2$, porque ese es un sistema simple que hemos usado frecuentemente. Anteriormente, en el inciso §20 advertimos que para un sistema de dos grados de libertad era inmediato obtener el factor integrante de δQ. Observaremos que es posible obtener la ecuación (4.20), sin imponer ninguna condición sobre los coeficientes $\mathbf{X_2}$. Entonces si $m = 2$, la forma Pfaffiana tiene la estructura:

$$\delta\Pi = X_1 dx_1 + X_2 dx_2, \tag{4.21}$$

igualándola a cero,[87] necesariamente tiene que cumplirse que:

$$\frac{dx_2}{dx_1} = -\frac{X_1}{X_2}. \tag{4.22}$$

Ahora supongamos que existe una función $\Phi(x_1, x_2) = C$, en donde C es una constante. Note que a través de C estamos parametrizando los valores de Φ en el espacio (x_1, x_2). La diferencial de esta función es cero:

$$d\Phi(x_1, x_2) = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial x_1}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial x_2}\right) dx_2 = 0, \tag{4.23}$$

de donde se sigue que necesariamente tiene que cumplirse:

$$\frac{dx_2}{dx_1} = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x_1}\right) / \left(\frac{\partial\Phi}{\partial x_2}\right). \tag{4.24}$$

Comparando las ecuaciones (4.22) y (4.24), vemos que los coeficientes en (4.21) y (4.23) deben ser proporcionales, es decir, que siempre podemos escribir las relaciones:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x_1}\right) = \mu(x_1, x_2) X_1,$$

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x_2}\right) = \mu(x_1, x_2) X_2.$$

Y entonces para $m = 2$, siempre existe el factor integrante $\mu(x_1, x_2)$, de manera que $\delta\Pi_2$ es holonómica:

$$\mu(x_1, x_2)\delta\Pi_2 = d\Phi.$$

Regresemos a la infinitesimal $\delta\Pi_m$ y supongamos que es holonómica, es decir que es válida la ecuación (4.20), lo cual implica que las componentes de $\mathbf{X}$ no pueden ser arbitrarias, sino que deben ser tales que:

$$\mu(x_1, ..., x_m)\mathbf{X} \cdot d\mathbf{x} = \nabla\Phi \cdot d\mathbf{x},$$

es decir que:

$$\mu(x_1, ..., x_m)\mathbf{X} = \nabla\Phi,$$

[87] Y si $\delta\Pi_2 = \delta Q$ tenemos el proceso adiabático.

cuyo *rotacional* es:

$$\nabla \times [\mu(x_1, ..., x_m)\mathbf{X}] = \nabla \times (\nabla\Phi) = 0.$$

Pero necesitamos encontrar una condición exclusiva sobre las componentes de $\mathbf{X}$ y para ello debemos multiplicar escalarmente por el vector $\mathbf{X}$:

$$\mathbf{X} \cdot \nabla \times [\mu(x_1, ..., x_m)\mathbf{X}] = \mathbf{X} \cdot [(\nabla\mu) \times \mathbf{X}] + \mu\,[\mathbf{X} \cdot (\nabla \times \mathbf{X})] = 0.$$

Resultando finalmente que, para que $\delta\Pi_m$ sea holonómica es necesario que sus coeficientes cumplan con:

$$\mathbf{X} \cdot (\nabla \times \mathbf{X}) = 0. \tag{4.25}$$

Ejemplo

Consideremos un sistema compuesto de dos gases ideales diferentes que se encuentran ocupando cada uno una cámara y separados por una pared adiabática pero móvil, que es un pistón interno. Los gases los distinguimos porque tienen capacidades térmicas diferentes, ya que uno puede ser un gas monoatómico y el otro diatómico. El volumen total del sistema compuesto es la suma: $V = V_1 + V_2$ y cada volumen puede cambiar hasta la presión de equilibrio, ya que el pistón es móvil:

Dos gases ideales diferentes, separados por una pared adiabática móvil.

El sistema compuesto interacciona térmicamente con el exterior y la cantidad total de calor que recibe se reparte, entre los dos sistemas, es decir $\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2$. Hay varios aspectos que son determinantes: uno, es que el pistón se mueve sin fricción, el otro, es que ambos sistemas se encuentran inicialmente a temperaturas diferentes: T_1 y T_2. Como son gases ideales sabemos que la energía interna sólo depende de la temperatura y la primera ley es $\delta Q = C_V dT + pdV$, así que:

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = C_V^{(1)} dT_1 + pdV_1 + C_V^{(2)} dT_2 + pdV_2,$$

pero el cambio en el volumen:

$$dV_i = d\left(\frac{nRT_i}{p}\right) = \frac{nR}{p} dT_i - \frac{nRT_i}{p^2} dp,$$

hace que el total sea:

$$\delta Q = \left(C_V^{(1)} + nR\right) dT_1 + \left(C_V^{(2)} + nR\right) dT_2 - nR\left(T_1 + T_2\right) \frac{dp}{p}.$$

Vemos que las variables independientes son $\mathbf{x} = (T_1, T_2, p)$ y las componentes de $\mathbf{X}$, son:

$$\mathbf{X} = \left(C_p^{(1)}, C_p^{(2)}, -\frac{nR}{p}\left(T_1 + T_2\right)\right),$$

en donde $C_p = C_V + nR$. Por tanto al evaluar

$$\mathbf{X} \cdot \nabla \times \mathbf{X} =$$

$$\begin{vmatrix} C_p^{(1)} & C_p^{(2)} & -(nR/p)\left(T_1 + T_2\right) \\ \partial/\partial T_1 & \partial/\partial T_2 & \partial/\partial p \\ C_p^{(1)} & C_p^{(2)} & -(nR/p)\left(T_1 + T_2\right) \end{vmatrix} = -\left(\frac{nR}{p}\right)\left(C_p^{(1)} - C_p^{(2)}\right) \neq 0.$$

De manera que no es posible definir a la entropía de un sistema inhomogéneo térmicamente.

Ahora ya tenemos todos los elementos para conocer el enunciado de Carathéorody para la segunda ley de la termodinámica.

♢ *En la vecindad de cualquier estado de equilibrio termodinámico existen estados adiabáticamente inaccesibles.*[88]

A continuación veremos que de este enunciado se sigue el de Kelvin, K. Podemos trazar una trayectoria del estado (1) al estado (2) que corresponda a un proceso isotérmico, para ello necesitamos que el sistema termodinámico se encuentre conectado con un baño a temperatura T, del cual absorbe calor, $Q_T > 0$ y realiza un trabajo W_T. Entonces de la primera ley:

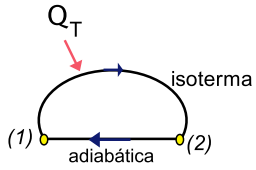
$$Q_T = U_2 - U_1 + W_T.$$

Ahora, supongamos que el enunciado de Carathéodoty C, es falso, y que vale su negación $\overline{C}$. Es decir, que dado un estado, (2), en su vecindad existen estados adiabáticamente accesibles, (1). Entonces es posible conectar adiabáticamente el estado (2) con el estado (1), de regreso para formar el ciclo. Nuevamente la primera ley para el proceso adiabático de (2) a (1), nos dice que:

$$0 = U_1 - U_2 + W_{adiab},$$

y para el ciclo completo necesariamente tiene que ocurrir que:

$$Q_T = W_T + W_{adiab} > 0.$$

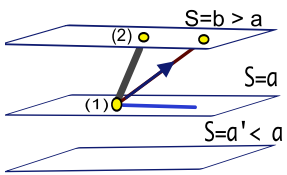


Supongamos que se viola el enunciado de Carathéodory C, es decir que vale $\overline{C}$. Por ello se ha construido un ciclo formado con una isoterma y una adiabática.

De manera que como el sistema absorbió calor del exterior, $Q_T > 0$ y realizó trabajo sobre el exterior, $W_T + W_{adiab} > 0$, tenemos que la violación de Carathéodory implica la violación de Kelvin, $\overline{K}$. Así que en la vecindad del estado (2) deben existir estados adiabáticamente inaccesibles.

Sabemos que la transferencia reversible de calor implica que existe la variable de estado S, entropía, que es tal que $dS = \delta Q/T$. Entonces, si el proceso es reversible y adiabático $\delta Q = 0$, y S es constante.

Si el estado inicial (1) se encuentra sobre la superficie definida por $S = a$



El trazo ancho de (1) a (2) es un proceso adiabático irreversible. El proceso que señala la dirección con una flecha, es un proceso cuasiestático reversible. La superficie inferior con $S = a'$, tan cerca de $S = a$ como se quiera, son estados inaccesibles adiabáticamente.

Entonces todos las trayectorias adiabáticas reversibles que empiezan en (1) deben mantenerse en esa superficie y cualquier punto

[88]Constantin Carathéodory, ingeniero y matemático, reconoció que la termodinámica, construida sobre conceptos técnicos que resultan del analisis de las máquinas térmicas, requiere de un nuevo enfoque, matemáticamente riguroso y que presentó en 1909. Posteriormente Max Born, divulgó su trabajo. Para la elaboración de ésta sección §28, se he empleado su trabajo.

fuera de esa superficie no puede alcanzarse mediante procesos adiabáticos reversibles. De esta manera, el espacio termodinámico ha sido estratificado con los diferentes valores de S. Por ejemplo, en el paso de (1) a (2), mediante un proceso cuasiestático isotérmico en el que se absorbió calor, necesariamente se implica el paso de $S = a$ a $S = b > a$. Sin embargo, si ocurren procesos adiabáticos irreversibles, podrá no haber transferencia de calor pero sí creación de entropía y podrá ocurrir que el sistema pase de $S = a$ a $S = b > a$, mediante un proceso adiabático irreversible. Es decir, existen estados accesibles adiabáticamente, siempre que el proceso implique creación de entropía. Pero eso es en una dirección, ya que en la vecindad de la superficie $S = a$, existen estados inaccesibles adiabáticamente sin importar la naturaleza reversible o irreversible del proceso. Y son inaccesibles adiabáticamente aquellos estados con $S = a' < a$. Esto nuevamente ilustra la asimetría en la naturaleza.

" ...Carathéodory señala que es suficiente saber de la existencia de un proceso imposible para derivar la segunda ley..."[89]

Si existen estados inaccesibles adiabáticamente, entonces el espacio termodinámico puede ser parametrizado. Sean dos sistemas en equilibrio térmico, ambos a la misma temperatura t; cada uno de esos sistemas es descrito por una colección de variables que les son intrínsecas, por ejemplo para el sistema I las variables son $(t, a_1, ..., a_n)$ y para el sistema II son $(t, b_1, ..., b_m)$. Supongamos que, como se hizo en el anterior ejemplo, el sistema compuesto recibe una cantidad de calor δQ y los subsistemas reciben δQ_1 y δQ_2, de manera que:

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2. \tag{4.26}$$

Si las δQ_i son holonómicas entonces

$$\delta Q_1 = \lambda_1 d\sigma_1,$$

y

$$\delta Q_2 = \lambda_2 d\sigma_2,$$

en donde:

$$\lambda_1 = \lambda_1(t, a_1, ..., a_n),$$

y

$$\lambda_2 = \lambda_2(t, b_1, ..., b_m),$$

son los factores integrantes para los subsistemas. Y esperamos que exista la relación:

$$\delta Q = \lambda d\sigma,$$

[89] Max Born, "Antecedence: Thermodynamics." Natural Philosophy of Cause and Chance, Oxford University Press, pp. 31-45, 1949.

en donde:

$$\lambda = \lambda(t, a_1, ..., a_n; b_1, ..., b_m),$$

es el factor integrante para el sistema global. Ahora supongamos que es posible eliminar a una variable, por ejemplo a_1, en favor de σ_1, para el sistema (1) y lo mismo podemos eliminar a una variable; por ejemplo b_1, en favor de σ_2, para el sistema (2). Y para el sistema global haremos la misma sustitución. Es decir que:

$$\lambda_1 = \lambda_1(t, \sigma_1, a_2, ..., a_n), \tag{4.27}$$

$$\lambda_2 = \lambda_2(t, \sigma_1, b_2, ..., b_m), \tag{4.28}$$

$$\lambda = \lambda(t, \sigma_1, \sigma_2, a_2..., a_n; b_2, ..., b_m), \tag{4.29}$$

y finalmente:

$$\sigma = \sigma(t, \sigma_1, \sigma_2, a_2..., a_n; b_2, ..., b_m). \tag{4.30}$$

De esta última expresión se sigue naturalmente que la diferencial es

$$d\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial t}dt + \frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_1}d\sigma_1 + \frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_2}d\sigma_2 + \Sigma_{i=2}^{n}\frac{\partial\sigma}{\partial a_i}da_i + \Sigma_{i=2}^{m}\frac{\partial\sigma}{\partial b_i}db_i. \tag{4.31}$$

Pero de las suposiciones que hemos hecho se sigue que la ecuación (4.26)

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2, \tag{4.26}$$

se escribe como $\lambda d\sigma = \lambda_1 d\sigma_1 + \lambda_2 d\sigma_2$, es decir que:

$$d\sigma = \frac{\lambda_1}{\lambda}d\sigma_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda}d\sigma_2. \tag{4.32}$$

Entonces las ecuaciones (4.31) y (4.32) deben ser equivalentes y en (4.31), hay muchos términos que no aparecen en (4.32). Entonces:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t} = 0, \qquad \frac{\partial\sigma}{\partial a_i} = 0, \qquad \frac{\partial\sigma}{\partial b_i} = 0,$$

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda}, \qquad \frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda}.$$

Dado que estas últimas derivadas son las únicas diferentes de cero, nos interesa saber de qué variables depende. Por ejemplo, como las derivadas cruzadas deben ser iguales, se sigue que:

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\lambda_1}{\lambda} = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial t}\frac{\lambda_2}{\lambda} = 0.$$

Y esto nos dice que si las λ's dependen de la temperatura t, su dependencia en t desaparece en la razón de λ's. De manera que

debemos proponer en lugar de las ecuaciones (4.27), (4.28) y (4.29) que sean de una estructura del tipo

$$\lambda_1 = \varphi(t) f_1(\sigma_1, a_2, ..., a_n),$$
$$\lambda_2 = \varphi(t) f_2(\sigma_1, b_2, ..., b_m),$$
$$\lambda = \varphi(t) f(\sigma_1, \sigma_2, a_2..., a_n; b_2, ..., b_m),$$

en donde $\varphi(t)$ depende sólo de t y es la misma función independientemente de la naturaleza de los sistemas que están en equilibrio térmico, en este sentido es una función universal.[90] Otra colección de derivadas cruzadas nos dicen que:

$$\frac{\partial}{\partial a_i}\frac{\lambda_1}{\lambda} = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial a_i}\frac{\lambda_2}{\lambda} = 0,$$
$$\frac{\partial}{\partial b_i}\frac{\lambda_1}{\lambda} = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial b_i}\frac{\lambda_2}{\lambda} = 0.$$

Estas condiciones son más fuertes porque implican que las λ's no dependen de a_i, ni de b_i. Entonces las únicas variables que sobreviven son las σ's, es decir:

$$\lambda_1 = \varphi(t) f_1(\sigma_1),$$
$$\lambda_2 = \varphi(t) f_2(\sigma_1),$$
$$\lambda = \varphi(t) f(\sigma_1, \sigma_2).$$

Entonces

$$\delta Q_1 = \varphi(t) f_1(\sigma_1) d\sigma_1,$$
$$\delta Q_2 = \varphi(t) f_2(\sigma_2) d\sigma_2,$$
$$\delta Q = \varphi(t) f(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma.$$

De manera que la razón:

$$\frac{\delta Q_i}{\varphi(t)} = f(\sigma_i) d\sigma_i = dS_i,$$

es una diferencial exacta. Como hemos discutido dos sistemas que pueden ser físicamente diferentes, $f_1 \neq f_2$, acoplados con un baño, veremos ahora qué consecuencias tiene el equilibrio térmico. Para el sistema global:

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = \varphi(t) f_1(\sigma_1) d\sigma_1 + \varphi(t) f_2(\sigma_2) d\sigma_2 = \varphi(t) d(S_1 + S_2),$$

tenemos que:

$$\frac{\delta Q}{\varphi(t)} = dS,$$

de donde se ha implicado la aditividad de la entropía:

$$S = S_1 + S_2.$$

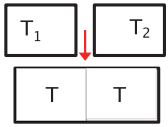
[90] Sin embargo se le denominó temperatura absoluta.

§29. Cálculo de producción de entropía

En este inciso ilustramos la manera de calcular la producción de entropía cuando ha ocurrido un proceso irreversible, para ello primero es necesario conocer el estado inicial de equilibrio, eliminar la constricción que lo mantiene en ese estado inicial y dejar evolucionar al sistema hasta el estado final de equilibrio. Ese es el proceso real. Para poder evaluar la entropía creada es necesario imaginar todos aquellos elementos experimentales que nos son necesarios para llevar controlada y cuasiestáticamente al sistema, mediante un proceso reversible, desde el estado inicial al final. Esto introduce todos los elemento que nos permiten calcular la ΔS del sistema.

Esta es una manera de hacerlo, pero hay otra manera que requiere tener establecida toda la estructura conceptual de la termodinámica, que conseguiremos sólo hasta el *capítulo ocho*. Con esa descripción requerimos la información termodinámica del sistema compuesto; y las condiciones de equilibrio y estabilidad, determinarán el estado final de equilibrio no constreñido. De hecho es más simple, más fácil, más intuitivo, con la estructura *gibbsiana* de la termodinámica.

Ahora consideremos un ejemplo. Sean dos cuerpos, A y B, de capacidades térmicas constantes, que se encuentran aislados entre sí. La temperatura de A es T_1 y la de B es $T_2 > T_1$. Si los ponemos en contacto mediante una pared diatérmica se iniciará un proceso espontáneo sobre cual, el experimental no tiene ningún control. Pasado un tiempo el sistema compuesto, $A \cup B$, ha llegado a una temperatura final de equilibrio mutuo.

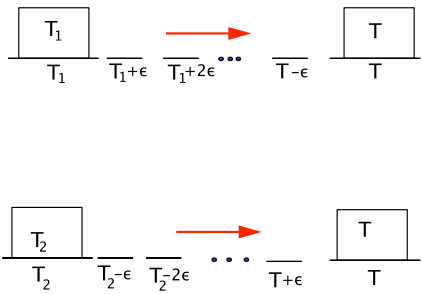


El estado inicial de este sistema compuesto son dos sistemas a temperaturas diferentes, el estado final, después de ponerlos en contacto, es el equlibrio térmico.

Y nos preguntamos: dadas las temperaturas T_1 y T_2 ¿en cuánto aumentó la entropía? eso seguramente lo podemos responder. Pero si nos preguntamos por los detalles de la evolución, a cada instante de tiempo, no podremos porque nos hacen falta datos acerca de las propiedades de conducción del calor en esos materiales. Además necesitamos también conocer la ecuación que gobierna ese fenómeno, que es la ecuación de Fourier. Esos detalles están fuera

del alcance de la termdinámica clásica. Pero sí es posible determinar aspectos generales, como lo haremos enseguida.

Puesto que conocemos los estados iniciales y finales tanto de A como de B, podemos imaginar qué es lo que debemos hacer para llevarlos cuasiestáticamente a cada uno de ellos, del estado inicial al final, $i) \rightarrow f)$. Y lo que necesitamos es una colección de baños térmicos cuyas temperaturas se encuentren separadas infinitesimalmente unas de otras.



Cada una de las partes del sistema anterior puede ser llevado de su estado inicial al estado final, controladamente.

Por ejemplo, para llevar con nuestra imaginación al sistema A, desde la temperatura inicial T_1 hasta la temperatura final T, requerimos de tener un *universo termodinámico* que está constituido por el sistema mismo, y toda una colección de baños con los que lo llevaremos desde T_1 hasta T, cuasiestáticamente. De manera que ahora podemos evaluar la transferencia de entropía y de calor desde los baños, hasta el sistema para subir su temperatura hasta el valor T, y es:

$$\Delta S_A = \int_{T_1}^{T} \frac{\delta Q^A}{T} = C_V^A \int_{T_1}^{T} \frac{dT}{T} = C_V^A \; ln \left(\frac{T}{T_1} \right).$$

Y si queremos, podemos invertir el proceso, de manera que el sistema A devolverá a los baños la entropía que le cedieron al principio. Este proceso es reversible, consecuentemente, no debe haber incremento de entropía en el universo termodinámico que imaginamos para manipular a A, y $\Delta S_{(universo)_A} = 0$. También podemos evaluar la cantidad total de calor recibida por A de la colección de baños, y

que llamaremos Q_1, es decir:

$$Q_1 = \int_{T_1}^{T} \delta Q = C_V^A \, (T - T_1) > 0.$$

Similarmente para el sistema B, que se encuentra a temperatura alta T_2, será necesario que los baños extraigan la entropía, para bajar su temperatura al valor T. Y la entropía que sale de B hacia los baños es:

$$\Delta S_B = \int_{T_2}^{T} \frac{\delta Q^B}{T} = C_V^B \int_{T_2}^{T} \frac{dT}{T} = C_V^B \; ln \left(\frac{T}{T_2} \right).$$

Y también vemos que con este universo termodinámico es posible hacer el proceso de ida y de regreso, es decir el proceso es reversible y por ello también: $\Delta S_{(universo)_B} = 0$. Y la cantidad de calor que sale de B es:

$$Q_2 = \int_{T_2}^{T} \delta Q = C_V^B \, (T - T_2) < 0.$$

Construimos la colección de baños para poder calcular el valor de ΔS_A y de ΔS_B. Ahora que tanto el sistema A como el B han llegado al estado final de equilibrio, no recuerdan el camino que siguieron para llegar a él, pero nosotros sí. De manera que podemos afirmar que el cambio de entropía del sistema compuesto, $A \cup B$ sin baños térmicos, es igual al cambio de la entropía de ese universo termodinámico:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_A + \Delta S_B = C_V^A \; ln \left(\frac{T}{T_1} \right) + C_V^B \; ln \left(\frac{T}{T_2} \right).$$

Ahora, por simplicidad, supongamos que las capacidades térmicas son iguales, $C_V^A = C_V^B = C_V$. Esto es equivalente a decir que ambos sistemas son iguales y entonces la temperatura final de equilibrio es la temperatura intermedia:

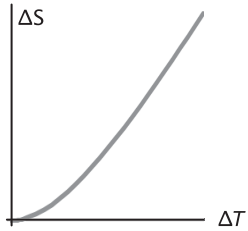
$$T = \frac{1}{2} \left(T_1 + T_2 \right).$$

Así que ahora tenemos todos los elementos para estudiar el comportamiento de $\Delta S_{universo}$, como función de la diferencia de temperaturas iniciales: $T_2 - T_1 = \Delta T > 0$, esto es:

$$\Delta S_{universo} = C_V \; ln \left(\frac{T^2}{T_1 T_2} \right) = C_V \; ln \left(1 + \frac{(\Delta T)^2}{4 T_1 (T_1 + \Delta T)} \right).$$

Es posible observar que, cuando la diferencia de temperaturas, ΔT, tiende a cero, la creación de entropía tiende a cero. Si además hacemos un desarrollo en términos del parámetro $\Delta T / T_1 << 1$, y donde usaremos que el $ln(1 \pm x) \approx x - x^2/2$, resulta que:

$$\Delta S_{universo} = \frac{C_V}{4 \; T_1^2} \; (\Delta T)^2 - \frac{C_V}{32 \; T_1^4} \; (\Delta T)^4 + ...$$



Aquí tenemos el aumento de entropía del universo termodinámico formado por dos bloques a diferentes temperaturas, como función de la diferencia de temperaturas.

§30. Conexión entre ecuaciones de estado

Con objeto de exhibir la interelación entre las ecuaciones de estado térmica y calórica escribiremos la primera ley $dU = \delta Q - \delta W$ en términos de diferenciales exactas, esto es en términos de sólo variables de estado. Puesto que la cantidad infinitesimal de calor, δQ, la expresamos en términos de la entropía mediante la relación válida para procesos reversibles, $\delta Q = TdS$, y la cantidad infinitesimal de trabajo, δW, la expresamos en términos del volumen mediante la relación válida para procesos reversibles $\delta W = pdV$, para un sistema hidrostático. Entonces:

$$\delta Q = TdS = dU(T,V) + p(T,V)dV. \tag{4.33}$$

En el capítulo tres consideramos a varios sistemas cuyas ecuaciones de estado térmica y calórica no estaba probado que fuesen consistentes. Ahora es el momento de probarlo. Primero, de (4.33), debemos obtener la diferencial de la entropía:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV. \tag{4.34}$$

Como hemos considerado que (T,V) son las variables independientes, el cambio en la energía es:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \tag{4.35}$$

y el cambio en la entropía es

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV. \tag{4.36}$$

Al introducir dU en (4.34), obtenemos:

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{p}{T} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV. \tag{4.37}$$

Y comparando con (4.36), obtenemos que los coeficientes correspondientes deben se iguales, esto es que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \tag{4.38}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{p}{T} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]. \tag{4.39}$$

Puesto que tanto U como S son variables de estado, sus derivadas cruzadas son iguales. Esto es, para U:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V,$$

y para S:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)_V. \tag{4.40}$$

Sustituyendo las ecuaciones (4.38) y (4.39) en (4.40), obtenemos finalmente que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{p}{T}\right)_V. \tag{4.41}$$

De manera que, si la entropía es una variable de estado es necesario que las ecuaciones de estado térmica y calórica sean mutuamente dependientes y de tal forma que cumplan con la ecuación (4.41).

Veamos algunas consecuencias de (4.41):

1) Podemos darnos cuenta de inmediato que todas aquellas ecuaciones de estado $p(T,V)$ que sean lineales en la temperatura T, es decir:

$$p(T,V) = Tf(V),$$

tienen una ecuación de estado calórica U independiente del volumen V, $U = U(T)$. De manera que es natural el resultado del experimento de Joule; la expansión libre del gas diluido.

2) Obtendremos un resultado similar cuando describamos a una sal paramagnética que satisface la ecuación de Curie $M = CH/T$, siempre que hagamos la correcta correspondencia. Recordemos que para la sustancia hidrostática el trabajo es $\delta W = pdV$ y el trabajo magnético es $\delta W = -HdM$. Entonces la ecuación equivalente a la (4.41) es:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{H}{T}\right)_M. \tag{4.42}$$

Entonces si la ecuación de estado térmica es lineal con T, $H(T,M) = Tf(M)$, entonces $U = U(T)$.

3) Sea el gas de van der Waals cuya ecuación de estado térmica es del tipo: $p = TF(v) + G(v)$. Es de esperar que ocurra una expresión

diferente para la energía interna, con una dependencia en el volumen o en la densidad. Vemos que para el gas de van der Waals se obtiene que:

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{(v-b)} - \frac{a}{Tv^2},$$

que al sustituir en (4.41), escrita por mol, resulta que

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}.$$

Al integrar respecto del volumen molar obtenemos que:

$$u = f(T) - a/v.$$

Y para determinar la función $f(T)$ vemos que la capacidad térmica a volumen constante es:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \frac{df}{dT},$$

cuya integración nos lleva directamente a:

$$u = u_0 + c_v T - \frac{a}{v},$$

para van der Waals.
4) Como un ejemplo más, consideremos a la radiación electromagnética en equilibrio. Sabemos que la teoría electromagnética nos permite obtener que la presión ejercida por la radiación es un tercio de la densidad de energía. Esto es:

$$p = \frac{u}{3}, \qquad u(T) = \frac{U}{V},$$

y en donde se ha indicado explícitamente que la energía por volumen, $u(T)$, es sólo función de la temperatura y queremos determinarla. Ya que $U = uV$, el lado izquierdo de (4.41) es

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = u(T).$$

Y el lado derecho de (4.41) es:

$$T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{p}{T}\right)_V = \frac{T}{3}\frac{du}{dT} - \frac{u}{3}.$$

Igualando ambas expresiones obtenemos:

$$\frac{du}{u} = 4\frac{dT}{T},$$

cuya integral es logarítmica, resultando que:

$$u(T) = \left(\frac{u_0}{T_0^4}\right) T^4 = aT^4.$$

En donde podemos identificar a la constante de integración con la constante de Strefan-Boltzmann (1879), $\sigma = ac/4$. Como una pequeña nota histórica diremos que Stefan determinó experimentalmente esta dependencia con la temperatura y que Boltzmann como teórico, empleando la termodinámica hizo consistente el resultado.

5) Finalmente una de las aplicaciones más importantes de la ecuación (4.41) la conseguimos al sustituirla en la diferencia de capacidades térmicas, dada por la expresión (3.13):

$$C_A - C_a = \left[A(T,a) + \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T\right] \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A, \tag{3.13}$$

cuya forma explícita depende de ambas ecuaciones de estado. Sabemos que las ecuaciones de estado no son arbitrarias sino que están relacionadas por (4.41). Y si ahora la reescribimos en términos de las fuerzas generalizadas y su correspondiente desplazamiento, (A, a), respectivamente, resulta:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T}\frac{A(T,a)}{T}\right]_a. \tag{4.43}$$

De manera que sustituyendola en (3.13) y realizando las derivadas, obtenemos que:

$$C_A - C_a = T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A. \tag{4.44}$$

Definiendo como siempre a las susceptibilidades:

$$\beta = \frac{1}{a}\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A,$$

y

$$\kappa_T = -\frac{1}{a}\left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_T,$$

y recordando que la regla cíclica implica que:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a = \frac{\beta}{\kappa_T},$$

obtenemos finalmente que

$$C_A - C_a = \frac{a\, T\beta^2}{\kappa_T}. \tag{4.45}$$

Si el sistema termodinámico es un sistema hidrostático, entonces (4.44) es:

$$C_p - C_V = \frac{V\,T\beta^2}{\kappa_T}. \tag{4.46}$$

Más adelante, al estudiar las condiciones generales de estabilidad de los sistemas termodinámicos, veremos que un sistema termodinámicamente estable require que la compresibilidad isotérmica y la capacidad térmica a volumen constante sean positivas:

$$\kappa_T > 0, \qquad C_V > 0,$$

la igualdad a cero es la frontera con los estados inestables. De manera que es de esperar que:

$$C_p - C_V \geq 0,$$

ya que $VT\beta^2 \geq 0$. En particular para β no hay condiciones fuertes que deba satisfacer, puede ser positiva, puede ser negativa o cero. Cuando $\beta = 0$, ambas capacidades térmicas son iguales $C_p = C_V$, y eso ocurre por ejemplo para el agua a una temperatura de 4°C, en donde la densidad tiene un máximo y β cambia su signo, pues $\beta < 0$, si la temperatura t está en el intervalo $0^oC < t < 4^oC$, y $\beta > 0$ si $t > 4^oC$. También se observa para el *helio* un comportamiento anómalo en la densidad al cruzar la línea-λ.

Ahora es necesario hacer un breve resumen de esta sección, porque lo que hemos hecho aquí, se repetirá nuevamente para diferentes situaciones en las que se puede encontrar un sistema termodinámico.

En esta sección vimos que ambas ecuaciones de estado, $U = U(T,V,N)$ y $p = p(T,V,N)$, están acopladas pues deben satisfacer la ecuación (4.41):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{p}{T}\right)_V, \tag{4.41}$$

que resultó de la ecuación básica (4.34):

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV, \tag{4.34}$$

al expresarla en términos de las variables independientes (T,V,N). La ecuación que exhibe el acoplamiento entre las ecuaciones de estado, resultó de imponer la condición de que todas las diferenciales de estado son exactas, es decir, que sus derivadas cruzadas son iguales, y las aplicaciones que hicimos de ella funcionaron bien, pero de hecho esa no es una buena manera de trabajar con las variables independientes. Una manera sistemática es la que enseguida veremos y su justificación formal se verá en el *capítulo siete*, la termodinámica *gibbsiana*.

i) A la ecuación básica se le llama ecuación de Gibbs, y es:

$$dU = TdS - pdV, \tag{4.47a}$$

sólo que ahora la veremos de diferente manera, pues observamos que está escrita en términos de los cambios de S y de V, por eso diremos que (S, V), son las variables independientes. Note que es directo decir que el trabajo adiabático es:

$$W_{adiab} = \int_{adiab} pdV = -\Delta U.$$

Además, dado que U es un variable de estado, es necesario que las derivadas cruzadas en $(4.47a)$, sean iguales:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \tag{4.47b}$$

ii) Si queremos que las variables independientes sean (T, V), entonces es necesario: poner y quitar un término en la ecuación $(4.47a)$:

$$dU = TdS + SdT - SdT - pdV = d\,(TS) - SdT - pdV,$$

para construir una nueva función F, es decir:

$$dF = d\,(U - TS) = -SdT - pdV, \tag{4.48a}$$

donde a F se le llama el potencial de Helmholtz. Si el sistema se encuentra en contacto con un baño térmico a temperatura T, entonces el trabajo isotérmico es:

$$W_{isot} = \int_{isot} pdV = -\Delta F.$$

Además, dado que F es un variable de estado, es necesario que las derivadas cruzadas en $(4.48a)$ sean iguales:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{4.48b}$$

iii) Si lo que queremos ahora es controlar la temperatura y la presión, entonces las variables independientes son (T, p), y entonces es necesario: poner y quitar varios términos en la ecuación $(4.47a)$:

$$dU = d\,(TS) - SdT - d\,(pV) + Vdp,$$

para construir otra nueva función G, es decir:

$$dG = d\,(U - TS + pV) = -SdT + Vdp, \tag{4.49a}$$

en donde a G se le llama el potencial de Gibbs y es de utilidad cuando coexisten fases en equilibrio a T y p, constantes. Además, dado que G es un variable de estado, es necesario que las derivadas cruzadas en $(4.49a)$ sean iguales:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \tag{4.49b}$$

iv) Si ahora queremos controlar la presión, pero tener la posibilidad de aislar adiabáticamente al sistema, entonces las variables independientes deberán ser (S, p), y entonces es necesario: poner y quitar un término en la ecuación $(4.47a)$:

$$dU = TdS - d\,(pV) + Vdp,$$

y la nueva función satisface:

$$dH = d\,(U + pV) = TdS + Vdp, \tag{4.50a}$$

en donde a H se le llama la Entalpía. Además, dado que H es un variable de estado, es necesario que las derivadas cruzadas en $(4.50a)$ sean iguales:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p . \tag{4.50b}$$

A todas las ecuaciones del tipo $(4.47b)$, $(4.48b)$, $(4.49b)$ y $(4.50b)$, se les llama *relaciones de Maxwell* y puede haber más si hay más variables independientes. Una característica importante de las relaciones de Maxwell es que establece una conexión entre propiedades termodinámicas que son fácilmente medibles, con otras propiedades que requiren de un esfuerzo experimental mayor, pero por supuesto que es necesario verificar la igualdad midiendo ambos lados. Así podemos reescribir cada una de las expresiones mencionadas anteriormente en términos de cantidades ya conocidas. Veamos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -\frac{T\beta}{\kappa_T C_V}. \tag{4.47b}$$

Que nos hace ver que la expansión adiabática de un gas siempre implica una disminución en la temperatura. Pero si aplicamos una expansión adiabática al agua, y si su temperatura se encuentra en el intervalo $0^oC < t < 4^oC$, que sabemos que tiene una $\beta < 0$, entonces aumentará su temperatura[91]. Con esto hemos ejemplificado el valor de las Relaciones de Maxwell, y es claro que las seguiremos usando. Fácilmente se puede mostrar que el lado derecho de cada una de ellas, satisfacen:

[91] Ver problema **4.10**.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa_T}, \tag{4.48b}$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\beta, \tag{4.49b}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{TV\beta}{C_p}. \tag{4.50b}$$

En donde esta última, nos hace ver que en la descompresión, $\Delta p < 0$, adiabática de un gas que siempre tiene una $\beta > 0$, entonces siempre se implica una disminución en la temperatura, comportamiento que aprovecharemos en el siguiente capítulo.

§31. Escala absoluta de temperaturas

Una escala asociada a la temperatura empírica t, se define especificando en primer lugar el sistema termodinámico que se usará como termómetro y después especificando la propiedad termométrica cuyos cambios registraremos en una escala. Se fijan dos puntos y entre ellos se hacen cien divisiones. El sistema termodinámico puede ser mercurio o alcohol, en un capilar, una barra metálica o dos tiras bimetálicas fundidas y con diferentes coeficientes de expansión térmico pero libres en un extremo (problema **1.9**), etc. Sabemos que para un mismo tipo de termómetro, sustancias diferentes indican temperaturas diferentes, salvo en los estados de referencia en donde se calibran. Cada sustancia tiene su propio y característico comportamiento termodinámico.

La segunda ley de la termodinámica a través del teorema de Carnot muestra que independientemente de la naturaleza de la sustancia que realiza el ciclo de Carnot la eficiencia será la misma. En este sentido la eficiencia de la máquina de Carnot es **universal** y como su valor depende sólo del valor de las temperaturas de los baños térmicos, podemos tener un termómetro universal, ¡pero sabemos que no se llama temperatura universal sino absoluta!

¿Cuál es la manera en que se establece la conexión entre la escala *absoluta* de temperatura T, y la escala de temperatura *empírica* t? Para establecer la conexión entre una y otra seguiremos el texto de Max Planck y para ello emplearemos la expresión básica que hemos estado usando como una de las implicaciones de la segunda ley, la ecuación (4.41):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{p}{T}\right)_V, \tag{4.41}$$

la cual está explícitamente en términos de T, la temperatura que aparece en la eficiencia de Carnot.

Supongamos que existe una función que conecta T con t:

$$T = \varphi(t).$$

La función φ es característica de la sustancia termométrica usada. También, esperamos que exista también la función inversa, es decir:

$$t = \Psi(T).$$

Ahora emplearemos la ecuación (4.41), reescrita de diferente manera, para establecer la conexión. Podemos hacer actuar la derivada con respecto de la temperatura sobre el cociente p/T y obtendremos el resultado:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p. \tag{4.51}$$

Considere el lado izquierdo:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V \frac{dt}{dT}.$$

ya que t y T está conectados, aplicamos la regla de la cadena al derivar. Y el lado derecho de (4.51), es inmediato escribirlo en términos de la temperatura empírica t:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V \frac{dt}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + p.$$

De aquí podemos obtener que:

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial p/\partial t)_V}{(\partial U/\partial V)_t + p}\, dt.$$

Cuya integral entre un estado de referencia t_0 y otro arbitrario t es:

$$ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = \int_{t_0}^{t} \frac{(\partial p/\partial t)_V\, dt}{(\partial U/\partial V)_t + p} = I(t_0, t). \tag{4.52}$$

O lo que es lo mismo:

$$T = T_0\ e^{I(t_0,t)}, \tag{4.53}$$

en donde T y T_0 son los valores de la *temperatura universal* o absoluta de Kelvin, correspondientes con los valores de la escala de temperatura empírica t y t_0, respectivamente. De aquí se sigue fácil e inmediatamente que en la transición de un estado termodinámico a otro, la temperatura absoluta no puede cambiar de signo, la exponencial real no lo puede hacer, o siempre es positiva o siempre

es negativa. El signo se adopta por convención y los sistemas termodinámicos ordinarios todos son descritos por las temperaturas positivas y no hay proceso físico que pueda cambiar el signo de T.

También es necesario determinar, por convención, la dirección del flujo de calor en relación con la diferencia de temperatura. Por ejemplo, si:

$$T_1 > T_2,$$

diremos que el calor δQ, fluye en la dirección de $1 \to 2$ y si el cuerpo que absorbe calor lo hace a volumen constante, su temperatura se incrementará, esto es equivalente a decir que la capacidad térmica a volumen constante es positiva:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V > 0,$$

entonces también diremos que la energía interna U crece con T.

Un sistema como éste es un sistema ordinario y no tiene acceso a las temperaturas negativas, sin embargo existen *sistemas no-ordinarios*, cuya característica es que es posible manipularlos experimentalmente y mediante engaños llevarlos a temperaturas negativas. Es posible hacer esto con una colección de espines a una temperatura T, sometiéndolos a campos magnéticos para orientarlos preferentemente en una dirección. Hasta aquí todo está bien y en temperaturas positivas, pero si invertimos la dirección de la corriente en la bobina responsable de la generación del campo, los espines apuntarán en la dirección equivocada (inversión de población de espines); ésta situación corresponde a temperaturas negativas.

Regresemos al tema para establecer las escalas de temperatura, para ello, necesitamos dos estados de referencia cuyas temperaturas empíricas son (t_0, t_1) y la definición de la integral $I(t_0, t)$ la podemos aplicar al intervalo, esto es:

$$I(t_0, t_1) = \int_{t_0}^{t_1} \frac{(\partial p/\partial t)_V \, dt}{(\partial U/\partial V)_t + p}.$$

En términos de la temperatura absoluta tenemos la correspondencia entre las temperaturas t y T:

$$T_1 = T_0 e^{I(t_0,t_1)},$$

con la que podemos construir el intervalo:

$$(T_1 - T_0) = T_0 \left(e^{I(t_0,t_1)} - 1\right),$$

y construir la razón:

$$\frac{T}{(T_1 - T_0)} = \frac{e^{I(t_0,t)}}{(e^{I(t_0,t_1)} - 1)}.$$

De manera que ya tenemos todo listo para obtener la temperatura absoluta T, en términos de los estados de referencia que hayamos escogido con el particular termómetro:

$$T = (T_1 - T_0)\,\frac{e^{I(t_0,t)}}{(e^{I(t_0,t_1)} - 1)}. \tag{4.54}$$

Si escogemos la escala empírica, de manera que la diferencia entre los estados de referencia sea de 100, entonces:

$$t_1 - t_0 = 100\ ^oC,$$

y si para estos mismos estados, en términos de la temperatura absoluta T, también le corresponden el intervalo de $100\ grados$:

$$T_1 - T_0 = 100\ ^oK,$$

entonces, el tamaño del grado centígrado o *celsius*,[92] es igual al del grado *kelvin*:

$$^oC = {}^oK = K.$$

Consideremos un termómetro de gas cuya propiedad termométrica es la presión y si el gas está tan diluido se debe comportar como un gas ideal con una energía interna función sólo de la temperatura, $U = U(T)$. Se observa que el termómetro de gas a volumen constante genera una recta como indica la *Fig.(4.13)* y en donde la pendiente es tal, que la presión cae en $1/273.16$ por cada grado.

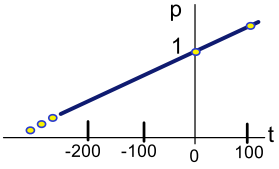


Fig.(4.13) Esta es la información que resulta de un termómetro de gas a volumen constante. La variable termométrica es la presión. Si el gas es tan diluido como un gas ideal.

Así que la ecuación de la recta es:

$$p = p_0\,(1 + at)\,, \tag{4.55}$$

[92]Ver: *Fahrenheit and Celsius, A history*, Edwin R. Jones, Jr., The Physics Teacher, november 1980.

en donde p_0 es la presión de una atmósfera y $a = 1/273.16$; con esta información podemos evaluar la integral;

$$I(t_0, t) = \int_{t_0}^{t} \frac{(\partial p/\partial t)_V \, dt}{(\partial U/\partial V)_t + p}.$$

Con:

$$(\partial U/\partial V)_t = 0,$$

$$(\partial p/\partial t)_V = p_0 a,$$

tenemos:

$$I(t_0, t) = \int_{t_0}^{t} \frac{a dt}{1 + at} = ln\left(\frac{1 + at}{1 + at_0}\right),$$

y también:

$$I(t_0, t_1) = ln\left(\frac{1 + at_1}{1 + at_0}\right).$$

Y sustituyendo estos resultados en la expresión (4.54), obtendremos la conexión entre las dos temperaturas:

$$T = (T_1 - T_0)\frac{e^{I(t_0,t)}}{(e^{I(t_0,t_1)} - 1)} = 100\frac{(1 + at)/(1 + at_0)}{[(1 + at_1)/(1 + at_0) - 1]}.$$

Y simplificando:

$$T = 100\frac{1 + at}{a(t_1 - t_0)} = \frac{1}{a} + t = 273.16 + t. \tag{4.56}$$

Como la presión no puede ser negativa, como lo reconoció G. Amontons en el siglo XVII, hay una temperatura límite en la que cesa todo movimiento y la calculó con sus métodos, resultando en -240 ^oC. Y de la ecuación (4.55), es claro que depende de la caida de presión con cada grado que baja la tempertura. El cero absoluto está localizado en: $t = -273.16$ ^oC.

§32. El método de los procesos cíclicos

Esta técnica fue usada para obtener relaciones termodinámicas asociadas a procesos reversibles. Los ciclos son cuasiestáticos y además reversibles, así que deberán ser válidas las siguientes dos expresiones:

$$\oint \delta Q = W_{total},$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

que son consecuencia natural de la primera y segunda ley, siempre que sean aplicadas a procesos cíclicos reversibles. Si además el ciclo es de Carnot, entonces la eficiencia sabemos que es:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

en donde $T_2 > T_1$. En las aplicaciones de esta técnica, usualmente se establece que el ciclo es infinitesimal. Para ver como se trabaja con él, consideremos el siguiente ejemplo.

Ejemplo

Sea un ciclo de Carnot insertado en el interior de la región de coexistencia del líquido y su vapor, como se indica en la *Fig.(4.14)*. El ciclo de Carnot inicia en el estado líquido saturado a temperatura alta $T_2 = T + dT$ y a presión $p + dp$. El líquido es completamente evaporado cuando recibe el calor latente de vaporización $Q_2 = \lambda$ y llega al estado vapor saturado. Este fue el proceso isotérmico a temperatura alta. A continuación de este proceso, debe seguir el proceso de expansión adiabática para el cual hay una caida de presión en dp. Como el ciclo es infinitesimal, haremos una aproximación en ambos procesos adiabáticos.

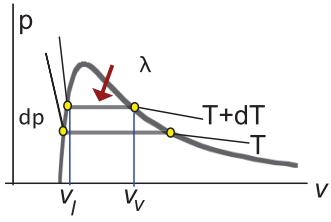


Fig.(4.14) Al insertar un ciclo de Carnot en la región de coexistencia de fases y al emplear sus implicaciones, obtendremos la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Es decir, note que podemos aproximar el trabajo total realizado, que es el área del ciclo, por:

$$W_T = (v_v - v_l)\, dp.$$

También la eficiencia del ciclo infinitesimal es:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{T}{T + dT} = 1 - \frac{1}{1 + dT/T} \sim 1 - \left(1 - \frac{dT}{T}\right) = \frac{dT}{T}.$$

Y como la definición de la eficiencia es:

$$\eta = \frac{W_T}{Q_2} = \frac{(v_v - v_l)\, dp}{\lambda} = \frac{dT}{T}.$$

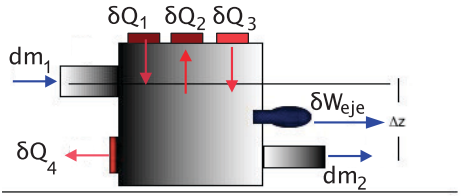
La ecuación diferencial que se sigue de aquí, es la de Clausius-Clapeyron, que visitaremos frecuentemente y es:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{\lambda}{T\,(v_v - v_l)}.$$

---

§33. Aplicaciones

Brevemente, estableceremos las consecuencias de la segunda ley en el funcionamiento de las máquinas en régimen estacionario, de una forma análoga a como se estableció para el balance de energía termodinámica. Es necesario hacer una descripción de la máquina general en régimen estacionario.



Queremos examinar las consecuencias de la segunda ley sobre el funcionamiento de la máquina general. Para ello se han indicado las entradas de masa y energía, pero es necesario considerar la existencia de procesos irreversibles al interior de esta máquina.

Por la región señalada por 1 entra masa que transporta entropía al interior de la *caja negra* y por la región 2 sale masa que transporta entropía al exterior, es decir:

$$S_i = s_i\, dm_i,$$

en donde s_i es la entropía por unidad de masa. También tenemos una colección de regiones a temperatura T_i, por donde entra o sale calor δQ_i. Y finalmente, en el interior de la *caja negra* se produce entropía debido a los procesos reales que puedan ocurrir en su interior. Entonces necesitamos evaluar lo que entra al tiempo t y lo que

sale al tiempo $t+dt$, para conocer la producción de entropía durante el tiempo dt, es decir:

$$\Delta S = S_T(t+dt) - S_T(t) = [almacenaje] + [salida] - [entrada],$$

en donde S_T es la entropía total al tiempo especificado. Ahora escribiremos explícitamente las contribuciones:

$$\Delta S = dS_{almacenaje} + \left[s_2 dm_2 + \sum_{sale} \frac{\delta Q_i}{T_i} \right] - \left[s_1 dm_2 + \sum_{entra} \frac{\delta Q_i}{T_i} \right] \geq 0,$$

donde $dS_{almacenaje}$, es la entropía que puede quedar almacenada en el interior de la caja negra. Ahora recordemos que en el régimen estacionario las tasas son constantes, así que la entrada y salida de masa, de trabajo y la producción de entropía, serán constantes también.

$$\dot{P} = \frac{\Delta S}{\Delta t} = \frac{dS_{creación}}{dt} + \left[s_2 d\dot{m}_2 + \sum_{sale} \frac{\delta \dot{Q}_i}{T_i} \right] - \left[s_1 d\dot{m}_1 + \sum_{entra} \frac{\delta \dot{Q}_i}{T_i} \right] \geq 0$$

Ejemplo

Examinaremos el proceso de compresión de un gas en estado estacionario, como usualmente ocurre en una turbina compresora. El balance de energía, que se obtuvo en §22 como la generalización de la primera ley nos condujo a la expresión:

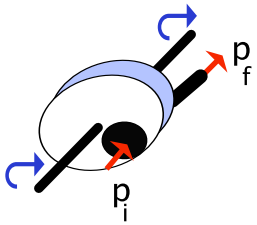
$$\Delta h + g\Delta z + \frac{1}{2}\Delta c^2 = \frac{\left[\delta \dot{Q} - \delta \dot{W}_{eje}\right]}{d\dot{m}}.$$

Y debemos notar que hay varios términos que en este caso, no deben estar. Por ejemplo, la diferencia de alturas es depreciable $\Delta z = 0$; también supondremos que tanto a la entrada como a la salida, las velocidades son casi cero y por ello la energía cinética es despreciable, $\Delta c^2 = 0$; y si además pedimos que el paso a través de la turbina sea adiabático, entonces $\delta Q = 0$. Entonces, el exterior debe realizar trabajo sobre el gas para comprimirlo y producir un cambio positivo en la entalpía:

$$\Delta h = -\frac{\delta \dot{W}_{eje}}{d\dot{m}},$$

tal que la presión a la salida sea mayor que a la entrada: $p_f > p_i$.

Se desea que el estado final se consiga con un mínimo de energía entregada a la turbina o compresor. Veremos diferentes procesos reversibles, es decir, diferentes trayectorias que terminan en estados



Por la introducción de trabajo W_{eje} al compresor, podemos aumentar la presión del gas de p_i a p_f.

diferentes, pero de misma presión final p_f, y veremos cuál trayectoria corresponde al trabajo mínimo. Sabemos también que los procesos que ocurren en el compresor son procesos reales y que corresponden a situaciones fuera de equilibrio termodinámico, con la consecuente producción de entropía. Entonces ahora nos preguntamos ¿cuáles son las consecuencias de la segunda ley en el funcionamiento del compresor? Para averiguarlo y tener una idea cualitativa de lo que ocurre, usaremos al gas ideal. En §17, con ayuda de las ecuaciones de estado térmica y calórica del gas ideal, obtuvimos a la entropía como función de (T, V), dada por la ec.(3.20):

$$S(T,V) = S_0 + C_V ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{(\gamma-1)}\right\}. \tag{3.20}$$

De aquí podemos obtener que:

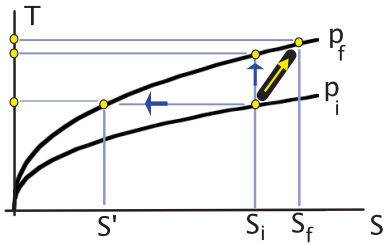
$$T(S,V) = T_0\left(\frac{V_0}{V}\right)^{(\gamma-1)} e^{\left\{\frac{S-S_0}{C_V}\right\}}.$$

Y con ayuda, nuevamente, de la ecuación de estado térmica $V = nRT/p$, obtenemos:

$$T(S,p) = T_0\left(\frac{p}{p_0}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} e^{\left\{\frac{S-S_0}{\gamma C_V}\right\}}.$$

Esta última expresión la emplearemos para trazar las curvas isobáricas en el espacio (T, S).

Ya que hemos trazado las curvas isobáricas asociadas a los valores p_i y p_f, podemos visualizar los posibles procesos que pueden ocurrir en el interior del compresor. Por ejemplo podemos ir de $p_i \to p_f$ a lo largo de un proceso isotérmico-reversible y de la figura vemos que es necesario entregar calor al baño térmico que controla



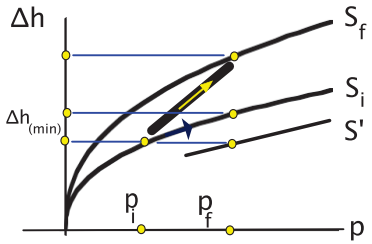
Esta es la gráfica de la función $T = T(S, p)$ en el espacio (T, S), parametrizando la presión. Se ilustra con trazo grueso el paso irreversible a través del compresor.

la temperatura. Consecuentemente la entropía pasa del valor S_i al valor S', con $S' < S_i$. Otra alternativa es que el proceso de compresión sea adiabático-reversible, es decir que S_i es constante, ya que $\delta Q = 0$; pero fue necesario introducir trabajo a través del eje rotatorio de la turbina, o a través del pistón que comprime al gas, y por ello es que aumenta la temperatura, o la entalpía, y por supuesto, la presión. Pero en un proceso real, seguramente tendremos que hay creación de entropía y por ello siempre el estado final a la salida del compresor adiabático-irreversible, se encontrará con un valor $S_f > S_i$ y con una temperatura mayor que la asociada al estado final conseguido, vía el proceso adiabático-reversible. ¿Y cómo se ve esto en términos de la entalpía del gas ideal? Ya que la entalpía del gas ideal es $H = H_0 + C_p T$, es inmediato obtener que:

$$\Delta H = H - H_0 = N c_p T_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} e^{\left\{\frac{S-S_0}{\gamma C_V}\right\}}.$$

En la gráfica de $\Delta h = \Delta h(S, p)$, en el espacio $(\Delta h, p)$, hemos trazado los tres procesos anteriores: el isotérmico-reversible, el adiabático-reversible y el adiabático-irreversible.

Si el proceso es isotérmico, la entalpía del gas ideal permanece constante, $\Delta T = 0$, pero la turbina está recibiendo energía del exterior y ese trabajo, que se introduce a la turbina compresora durante el proceso isotérmico-reversible, es extraido en forma de calor para entregarlo al baño térmico que mantiene la temperatura constante. Los *joules* que se entregan, son los que se recibieron, pero estos se entregan al baño en forma de calor, y por ello, también se entrega entropía, pero esta proviene del gas mismo. Es por ello que ocurre el cambio de $S_i \to S'$, con $S' < S_i$, a entalpía constante. De hecho, esta turbina isotérmica, es una mala turbina. Pero cuando el proceso es adiabático-reversible, S_i es constante. Y la energía que le damos a



Esta es la gráfica de la función $\Delta h = \Delta h(S, p)$ en el espacio $(\Delta h, p)$, parametrizando con la entropía S. Se ilustra con trazo grueso el paso irreversible a través del compresor.

la turbina, en forma de trabajo adiabático-reversible, es:

$$\frac{\delta \dot{W}_{eje}}{d\dot{m}} \mid_{adiab-rev} = -\Delta h(adiab - rev) = -\Delta h(min),$$

la emplea para aumentar, tanto la presión como la temperatura. En el proceso real hay producción de entropía y consecuentemente el valor del trabajo entregado será mayor y por ello $\Delta h_{irrev} > \Delta h_{rev}$.

Problemas

4.1. Considere los elementos que se necesitan para realizar el ciclo de Carnot. Esto es, dos baños térmicos de temperaturas constantes —como deben ser— y que funcionarán como fuentes o pozos de energía cuando se les conecta a través de una máquina. Suponga que las temperaturas de los baños son $T_2 = 400K$ y $T_1 = 200K$. Si la máquina toma del baño a temperatura alta $Q_2 = 600J$, obtenga:
i) la eficiencia del ciclo si la máquina es reversible o sea de Carnot, determine cuánto trabajo, W, realiza y cuánto vale Q_1.
ii) si el motor no es reversible, suponga que la eficiencia $\eta = 1/3$, entonces determine cuánto trabajo, W, realiza y cuánto vale Q_1.
iii) ahora suponga que la eficiencia vale cero, $\eta = 0$. Determine cuánto trabajo, W, realiza y cuánto vale Q_1.
iv) en cada caso evalúe la cantidad

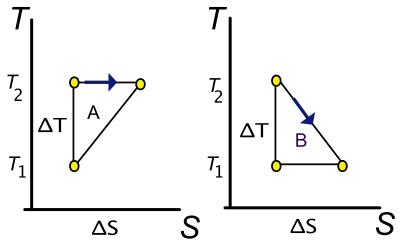
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2},$$

y la energía degradada en cada caso, definida por:

$$W_{deg} = W_{Carnot} - W_i.$$

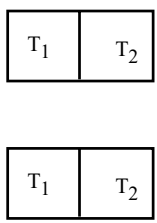
v) calcule la cantidad de entropía entregada por el baño a temperatura alta y diga qué pasa con ella en cada uno de los tres casos.
vi) calcule la cantidad de entropía ΔS recibida por el baño a temperatura baja en cada uno de los tres casos, explique.

4.2. Calcule y compare las eficiencias de los ciclos A y B que se indican en el espacio (S, T). En donde $\Delta T = T_2 - T_1$ y $\Delta S = S_2 - S_1$, son iguales para ambos.



Ciclos del problema **4.2**.

4.3. Una masa de agua a temperatura T_1 es mezclada con otra masa de agua a T_2.



Problema **4.3**.

El proceso de mezclado se realiza a presión constante y manteniendo adiabáticamente aislado al sistema compuesto. Muestre que el incremento en la entropía del universo termodinámico es:

$$\Delta S = 2mc_p \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2\left(T_1 T_2\right)^{1/2}} \right).$$

Pruebe que $\Delta S > 0$; para ello dibuje un semicírculo de diámetro $(T_1 + T_2)$. Suponga que $T_2 = T_1 + \Delta T$, si ΔT es pequeña, haga el

desarrollo del logaritmo y grafique el incremento de entropía como función de $T_2 - T_1 = \Delta T$.

4.4. Determine el cambio de entropía $\Delta S = S_f - S_i$ de una sustancia que es calentada cuasiestáticamente por una colección de baños térmicos, desde la temperatura T_1 hasta la temperatura T_2. La sustancia tiene una capacidad térmica específica constante y el coeficiente de expansión térmico isobárico es cero.

4.5. Calcule el cambio de entropía del universo si:

i) un bloque de cobre de $400\ gr$ de masa y con una capacidad térmica total a presión constante, $C_p = 150\ J/K$, y a una temperatura inicial de $100\ ^oC$ se coloca en un lago que se encuentra a 10^oC.

ii) el mismo bloque, pero a $10\ ^oC$, se deja caer desde una altura de $100m$ hasta el lago.

iii) si la masa atómica del cobre es de $63.5gr/mol$, ¿cuántos moles hay en $400gr$? ¿cuánto vale la capacidad térmica molar a presión constante del cobre?

4.6. Una corriente eléctrica de $10A$ se mantiene durante $1s$ en una resistencia de 25Ω; mientras tanto, su temperatura se mantiene constante en $27\ ^0C$.

i) ¿Cuál es el cambio en la entropía de la resistencia?

ii) ¿Cuál es el cambio en la entropía del universo termodinámico?

Si ahora se aplica la misma corriente, durante el mismo tiempo y sobre la misma resistencia, pero ahora ésta se encuentra térmicamente aislada y con una temperatura inicial de 27^0C. Si la resistencia tiene una masa de 10 gr y una capacidad térmica a presión constante $c_p = 0.84J/grkelvin$:

iii) ¿Cuál es el cambio de entropía de la resistencia?

iv) ¿Cuál es el cambio de entropía del universo termodinámico?

4.7. Un kilogramo de agua a $0\ ^0C$ y a nivel del mar, se pone en contacto térmico con un baño a $100\ ^0C$. Considere que la capacidad térmica del agua es $c_{agua} = 4.18J/K$. Cuando el agua ha llegado a $100\ ^0C$,

i) ¿Cuánto vale el cambio de entropía del agua?

ii) ¿Cuánto vale el cambio de entropía del universo termodinámico?

iii) ¿Cuál es el método para que el agua llegue a $100\ ^0C$ de manera que el cambio de entropía del universo termodinámico sea cero?

4.8. Considere la desigualdad de Clausius.

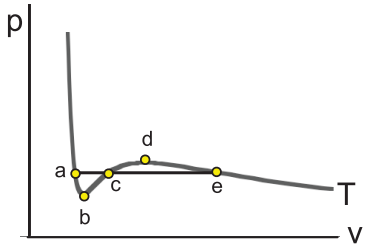
i) Bajo qué condiciones el cambio de entropía, ΔS, es cero?

ii) Bajo qué condiciones el cambio de entropía, ΔS, es mayor que cero?

iii) Bajo qué condiciones el cambio de entropía, ΔS, es menor que cero?

4.9. Considere el siguiente ejemplo que puede parecer extraño. Es posible comparar a dos isotermas, la isoterma del sistema real que

exhibe coexistencia de fases, en donde T y p son constantes, con la isoterma de van der Waals que exhibe una región de estados permitidos y otra región de estados inaccesibles, con $\kappa_T < 0$.



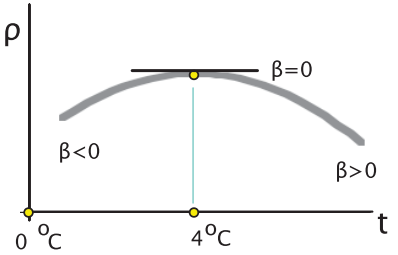
Con la isoterma de van der Waals y la isoterma real de Thomas Andrews se construye un ciclo. Problema **4.9**.

Considere la integración de la ecuación:

$$TdS = dU + pdV,$$

a lo largo del ciclo indicado por la trayectoria $\overline{abcdeca}$ y establezca la regla de las áreas de Maxwell: En un diagrama (p, V) las áreas formadas por la intersección de la isoterma de van der Waals $\overline{abde}$, con la isoterma experimentalmente observada $\overline{ace}$, en la transición líquido-vapor, son iguales.

4.10. El coeficiente de expansión térmico isobárico β para el agua a presión de una *atmósfera*, es negativo en el intervalo de temperaturas $0\ ^oC < t < 4\ ^oC$. La densidad es $\rho = M/V$ y si las masa está fija, entonces el comportamiento del agua en el intervalo de temperatura mencionado se ve en la figura asociada a este problema.



Coeficiente de expansión térmico isobárico para el agua. Problema **4.10**.

recuerde que:

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p .$$

Muestre que si el agua se encuentra en ese intervalo y se le somete a una compresión adiabática, se enfría, disminuye su temperatura.
i) Observe que la ec.(4.41):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{p}{T}\right)_V , \tag{4.41}$$

puede reescribirse, con ayuda de la ec.(1.21):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa_T}, \tag{1.21}$$

como:

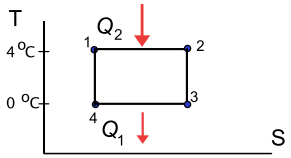
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{\beta}{\kappa_T} - p.$$

ii) Observe que $\delta Q = dU + pdV$, puede reescribirse, expresando a la energía interna como la función $U = U(T, V)$, como:

$$\delta Q = TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = C_V dT + T\frac{\beta}{\kappa_T}dV.$$

iii) Con lo anterior, muestre la observación indicada al inicio del problema; es decir, que bajo un proceso adiabático $\delta Q = 0$, al comprimir, o sea $\Delta V < 0$, entonces $\Delta T < 0$. Para ello muestre que:

$$T_f = T_i\ exp\left(-\frac{\beta}{C_V\kappa_T}\Delta V\right) \sim T_i\ \left(1 - \frac{\beta}{C_V\kappa_T}\Delta V\right).$$



Ciclo de Carnot asociado al problema **4.11**.

4.11. Considere el sistema físico del problema anterior y muestre que la temperatura $t = 4\ ^oC$ es inalcanzable adiabáticamente. Para

ello, considere el ciclo de Carnot aplicado al agua como sustancia que realiza el ciclo, por ejemplo entre las dos temperaturas $T_2 = 283.15\ ^oK = 10\ ^oC$ y $T_1 = 277.15\ ^oK = 4\ ^oC$.

Sabemos que si ciclo es reversible, entonces es válido que

$$\oint \delta Q/T = 0.$$

i) Exhiba que:

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_2}{T_2} > 0.$$

ii) Exhiba que:

$$\Delta S_{34} = \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} = \int_3^4 \frac{\beta}{\kappa_T} = 0,$$

si la isoterma es la que corresponde a $T_1 = 277.15\ ^oK = 4\ ^oC$.
iii) Muestre que entonces se viola la segunda ley para este caso, a menos que la temperatura T_1 sea inalcanzable por enfriamiento adiabático.

Eres el discípulo y eres el maestro.
Osho.

Capítulo cinco
Algunas aplicaciones

"Es erróneo creer que la tarea de los físicos
consiste en averiguar cómo es la naturaleza. La Física se interesa
por lo que podemos decir de la naturaleza".

Niels Bohr

En los anteriores capítulos se establecieron las leyes de la termodinámica, salvo la tercera ley que será determinante en la clase de fenómenos que aquí estudiaremos. De hecho las aplicaciones que veremos, corresponden preferentemente, a la obtención de bajas temperaturas con el objetivo inicial de licuar gases y, así, explorar el comportamiento de las sustancias muy por debajo de la temperatura ambiente; muy por debajo de las temperaturas que naturalmente se encuentran en la naturaleza. Al disponer de la fenomenología de las sustancias a bajas temperaturas, en el próximo capítulo, veremos la consistencia con el Teorema de Nernst, que es la tercera ley.

§34. Procesos de enfriamiento

Un problema interesante es la licuefacción de los gases,[93] para licuarlos es necesario disminuir la velocidad de las moléculas del gas. Esto se consigue, si primero se aumenta la presión del gas con un compresor y después, al realizar trabajo sobre el exterior, se consigue la disminución en la temperatura. El trabajo en la expansión del gas, podrá ser adiabático, como lo discutiremos en seguida, o en una expansión a entalpía constante, como en el experimento de Joule-Kelvin. Note además, que los procesos de expansión podrán ser reversibles o irreversibles.

I.- Proceso adiabático. Es claro que los procesos adiabáticos son muy importantes, y los hemos visto muchas veces y los seguiremos

[93] En su momento saber cómo licuarlos implicó el conocimiento para producir bajas temperaturas. Una aplicación directa de los refrigeradores fue la preservación de los alimentos; sin embargo, las temperaturas requeridas en esta aplicación no son muy bajas. Véase *La Ciencia en la Historia* de J. D. Bernal, UNAM/Editorial Nueva Imagen, 1979.

viendo aquí y en otros capítulos, aplicados a diversos sistemas. Y para resaltar el aspecto que nos interesa recuerde que, de la primera ley, $dU = \delta Q - \delta W$, cuando se realiza un proceso adiabático, $Q = 0$, el trabajo que se entrega al exterior:

$$W_{adiab} = \int_{adiab} p\, dV = -\Delta U > 0,$$

es a costa de la propia energía interna. Si el sistema es un gas, hemos visto que en la expansión adiabática disminuye la temperatura porque el gas entrega el trabajo, ya sea a través del pistón, o a través de su paso por una turbina. En cualquier caso, lo que se consigue es disminuir la temperatura y la presión. Así que diremos que ha disminuido la temperatura por el proceso de *despresurización adiabática*.

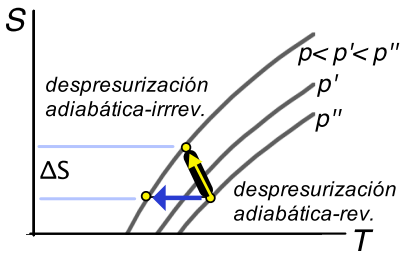


Fig.(5.1) Gráfica de la entropía $S = S(T, p, n)$, del gas ideal, en el espacio (S, T), marcando las curvas de presión constante.

En la *Fig.(5.1)* hemos graficado a la entropía del gas ideal como función de la temperatura y hemos parametrizado[94] con la presión. Ahí se ha graficado el proceso de despresurización adiabática-reversible, con el que se consigue bajar mucho la temperatura. Pero también se ha graficado la equivalente despresurización adiabática-irreversible, como ocurre en el sistema real con aceleraciones, fricción, etc. y consecuentemente con una creación de entropía. Al final de este proceso real la presión será la misma, en ambos casos, pero la temperatura no ha disminuido tanto como ocurre con el proceso reversible.

Si el sistema es una sal paramagnética polarizada en presencia de un campo magnético externo H, el trabajo adiabático, de origen magnético, es:

$$W_{adiab} = -\int_{adiab} H\, dM = -\Delta U > 0.$$

[94] Ver el problema **5.1**.

Vemos que para que el trabajo sea positivo es necesario disminuir la magnetización, esto es, se require del proceso equivalente al del párrafo anterior; es decir, es necesario desconectar la corriente que genera el campo externo H, para que la polarización baje a cero, $M = 0$, y esto lo conseguimos bajo el proceso de *desmagnetización adiabática*. También, por supuesto que se tiene el proceso adiabático-reversible y el irreversible, y nuevamente en el proceso real la temperatura no bajará tanto.

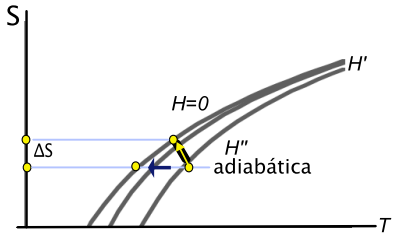


Fig.(5.2) Gráfica de la entropía $S = S(T, H, n)$, del paramagneto ideal, en el espacio (S, T), marcando las curvas de campo magnético constante.

En esta figura se ha graficado la entropía correspondiente a una sal paramagnética que puede obtenerse de la expresión (3.35).[95] Posteriormente regresaremos nuevamente a estos procesos, por ahora discutiremos la modificación del experimento de *Joule-I*, expansión libre de un gas, que Joule la realizó junto con Sir. William Thomson. En aquél experimento el gas pasaba de una cámara a otra, al vacío, a través de una válvula; ahora se colocará un tabique con poros.

II.- Experimento de *Joule-Kelvin-II*. Este proceso de *estrangulamiento de un gas* —el paso de un gas a través de un tabique poroso— es importante para la licuefacción de los gases, aunque funciona para unos gases y para otros no. Podemos empezar usando este método con aquellos con los que funciona; es decir, iniciamos con un gas a temperatura ambiente y alta presión a la izquierda del tabique poroso y a la derecha del tabique, conseguimos un gas a temperatura más baja y presión menor. Si ahora, ese gas ya frío se pone en contacto con el gas inherte al método, puede ser que ahora este segundo gas ya enfriado por contacto, deje de ser inherte y se enfríe aún más en su paso por el tabique poroso. Así, de esta manera sólo conseguimos disminuir la temperatura y será necesario

[95] Ver el problema **5.2**.

tener una colección de sustancias y técnicas[96] para emplearlas, una a continuación de otra, en cascada, para terminar licuando o solidificando, la sustancia que nos interesa.

En general podemos decir que, para licuar es necesario disminuir la energía interna de un gas o específicamente disminuir la energía cinética de las moléculas del gas. Esto se consigue, como ya se ha mencionado, empleando un compresor externo, localizado a la izquierda del tabique que comprime al gas inicialmente a una alta presión, para después hacerlo pasar a través de un tabique poroso, ocurriendo una salida violenta[97] a través de los poros, una consecuente expansión del gas y una disminución en la presión a la derecha del tabique. Note que los pistones y el tubo deberán estar aislados adiabáticamente y que en la vecindad del tabique, el proceso es violento, y la presión a la entrada, (1), es mayor que a la salida, (2).

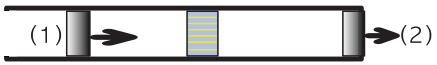


Fig.(5.3) Estrangulamiento de un gas, es decir, el paso a través de un tabique poroso.

En la sección §23 se estudiaron a sistemas en estado estacionario y la primera de las aplicaciones fue el experimento de Joule-Kelvin-II, o estrangulamiento de un gas. Lo único que se hizo en esa sección en relación con este problema, fue determinar que la entalpía por unidad de masa, $h = u + pv$, a la entrada del tubo de la figura, tiene el mismo valor que a la salida, es decir, $h_1 = h_2$, y multiplicando por la masa a ambos lados, tenemos que la entalpía total, satisface la igualdad:

$$H_1 = H_2.$$

Y si las condiciones que el experimental controla son la temperatura y la presión entonces:

$$H(T_1, p_1, n) = H(T_2, p_2, n),$$

en donde n es el número de moles. Vimos que si un *gas ideal* se somete a este proceso no cambia su temperatura, ya que:

$$H = U(T, n) + pV = U_0 + C_V T + nRT = U_0 + C_p T = H(T, n),$$

[96] Pues si un líquido no pasa fácilmente por el tabique poroso, menos un sólido. Entonces se requieren de varias técnicas.

[97] Podemos tener el efecto Joule-Kelvin, diferencial si la diferencia de presiones es pequeña: $|\Delta p|/p << 1$, o el efecto integral si $|\Delta p|/p \sim 1$.

es una función sólo de la temperatura T.[98] De manera que, con esto, ya sabemos la clase de gas que es el inherte a este proceso, son todos aquellos gases que interaccionan muy débilmente.

Entonces, hagamos el experimento con un gas real, que se encuentre lejos del régimen ideal, no diluido.

Fijemos el estado inicial (T_1, p_1). Esta elección automáticamente determina el valor de la entalpía, y por ello determina la curva $H = constante$. Aquí es importante darse cuenta de que no hay proceso termodinámico, sólo tenemos el estado inicial que consiste en tener toda la masa del sistema a la izquierda en el tubo, en el estado especificado por el par de variables intensivas (T_1, p_1). Y es necesario que el pistón se mueva de tal manera, que ese estado inicial dado por las variables intensivas (T_1, p_1) no cambien. Igual a la derecha en el tubo, el pistón recibe al gas, de manera que el estado está fijo en los valores (T_2, p_2), hasta que toda la masa haya pasado. Lo que se afirma es que la entalpía $H(1) = H(2)$. Entonces no hay proceso, sólo se comparan estados. Es decir, se comparan a la izquierda y a la derecha en el volumen que ocupa toda la masa de gas. El paso del gas es posible si la presión de la izquierda es mayor que a la derecha, $p_1 > p_2$, por construcción. Pero no tenemos idea del valor de la temperatura a la derecha. Además, como hay múltiples maneras de recibir al gas a la derecha y es necesario repetir muchas veces el experimento, pero siempre con un estado (2), diferente. Así que, dado el estado inicial (1) se determina a la curva isentálpica asociada a ese estado (1), y a la colección de estados finales (2).

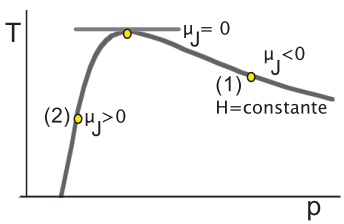


Fig.(5.4) El estado inicial (1) *se encuentra a alta presión y alta temperatura. El estado final* (2)*, necesariamente se encuentra a una presión más baja, pero no hay certeza acerca si disminuye o no valor de la temperatura.*

Si queremos construir otra curva isentálpica, es necesario empezar con otro estado inicial $(1')$, diferente, por ejemplo $(T_1, p_1' > p_1)$. El sistema podrá encontrarse a la misma temperatura, pero será otra la presión; de esta manera, el estado inicial será diferente y el

[98] En donde hemos usado que $C_p = C_V + nR$, para el gas ideal.

valor de la entalpía también. Repitiendo nuevamente una multitud de experimentos, todos ellos iniciando siempre con $(1')$ y terminando en los estados $(2')$, pero todos los estados $(2')$ son diferentes pues se generaron de la multitud de experimentos; así se construirá una nueva curva de H'=constante.

Así, el espacio termodinámico (T, p), estará parametrizado con las curvas isentálpicas, y será de interés tener la información fenomenológica de los gases. Un parámetro que dará la información acerca de lo que ocurre con la temperatura, es el coeficiente de Joule-Kelvin, μ_J, definido por la expresión:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H .$$

En la *Fig.(5.4)* se ha trazado una curva de $H = constante$, que es en cierta forma similar a la que resulta experimentalmente. De ella observamos que la pendiente μ_J de la curva, cambia de signo alrededor del máximo. Entonces como tenemos que, de (1) a (2), hay una caida de presión, $\Delta p < 0$, entonces cuando el estado (2) se encuentra en la región con $\mu_J > 0$, es porque la temperatura en (2) es menor. A la condición:

$$\mu_J(T, p) = 0, \tag{5.1}$$

se le llama *curva de inversión* y es la frontera entre las dos regiones. Ahora podemos preguntar ¿qué es lo que la termodinámica dice acerca de este coeficiente de Joule-Kelvin? ¿qué es lo que determina ese comportamiento? Responder, implica disponer de los elementos que permitan determinar la colección de gases a usar en cascada, para enfriar otros que son inicialmente inhertes, como veremos que es el *helio*.

Entonces regresemos al coeficiente de Joule-Kelvin y veamos cuáles son las propiedades termodinámicas de las que depende. Podemos emplear la regla cíclica para reescribir que:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p}.$$

Y de la ecuación (4.33a), del capítulo anterior:

$$dH = TdS + Vdp. \tag{4.33a}$$

podemos obtener el par de coeficientes:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V, \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_p.$$

De manera que:

$$\mu_J = -\frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right],$$

y de la Relación de Maxwell (4.32b):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -V\beta.$$

Entonces:

$$\mu_J = \frac{V}{C_p}\left(\beta T - 1\right). \tag{5.2}$$

Ahora nuevamente podemos conectar fácilmente con el comportamiento ideal, ya que en ese caso $\beta = 1/T$ vemos que la curva de inversión se reduce a $\mu_J = 0$, es decir, es todo el plano (T, p). Pero ya queremos algo más interesante y eso nuevamente lo proporciona el gas de van der Waals, cuya ecuación de estado ahora la escribiremos como:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

para diferenciarla respecto de T a presión constante, a ambos lados y obtener:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - 2a\left(\frac{v-b}{v^3}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = R.$$

De aquí es inmediato obtener el coeficiente de expansión térmico isobárico β, pues:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R\left(v-b\right)}{RT - 2a\left(v-b\right)^2/v^3} = v\beta.$$

Este es el resultado del problema 2.8. También tenemos que recordar que las capacidades térmicas satisfacen:

$$C_p - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa_T}.$$

Además del problema 2.8, se pide calcular κ_T, que se puede usar para evaluar C_p, pero haremos algunas aproximaciones que obligan a sustituir:

$$C_p \sim C_p^{ideal} = C_p^o.$$

Entonces el coeficiente de Joule-Kelvin, calculado para el gas de van der Waals, se obtiene sustituyendo la expresión para β y suponiendo que el par de constantes del gas de van der Waals (a, b) son pequeñas como para despreciar los términos que contengan a: a^2, b^2 y ab. Entonces resulta:

$$\mu_J = \frac{v}{c_p}\left[\beta T - 1\right] \simeq \frac{v}{c_p^o}\left[\left(\frac{v-b}{v}\right)\frac{1}{1 - 2a/RTv} - 1\right] \simeq \frac{1}{c_p^o}\left[\frac{2a}{RT} - b\right]. \tag{5.3}$$

Hemos pedido que las constantes de van der Waals sean pequeñas, ahora adicionalmente supongamos que la constante que caracteriza el tamaño molecular es depreciable, $b \sim 0$, frente a las interacciones atractivas a distancias grandes, entonces:

$$\mu_J \sim \frac{1}{c_p^o}\frac{2a}{RT} > 0,$$

y el gas siempre enfriará bajo este proceso. Y en el otro extremo, si las fuerzas de interacción atractivas son despreciables, $a \sim 0$, esto es, si las interacciones repulsivas a cortas distancias predominan, entonces:

$$\mu_J \sim -\frac{b}{c_p^o} < 0,$$

y el gas siempre aumentará su temperatura, eso ocurre para el hidrógeno molecular y los gases nobles, cuyas fuerzas de van der Waals son pequeñas y a temperatura ambiente el efecto de Joule-Kelvin predice que deberán calentarse.

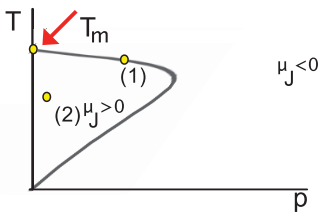


Fig.(5.5) Cuando $\mu_J = 0$, obtenemos la curva de inversión. Cruzar esa curva implica que seguro la temperatura disminuye.

En la *Fig.(5.5)* se ha graficado la curva de inversión para el gas de van der Waals;[99] ahí podemos apreciar que existe una temperatura máxima, T_m,[100] por encima de la cual no es posible entrar a la región con $\mu_J > 0$ y por ello, el método de estrangulamiento de un gas no es útil. Para enfriar será necesario iniciar en un estado localizado en la región con $\mu_J \geq 0$ y por supuesto a una temperatura $T < T_m$. En la siguiente tabla tenemos algunas temperaturas T_m; unas son altas como es el caso del CO_2 y es sensible a este método, a temperatura ambiente. Y es claro que el helio, tomado a temperatura ambiente, es inerte al método. De manera que establecer una secuencia de

[99] Ver problema **5.3**.

[100] Asociada a la curva de inversión tenemos la temperatura de inversión T_{inv} que corresponde a $\mu_J = 0$, ver el problema **5.5**.

enfriamiento puede en algún momento permitir un enfriamiento del helio. Pero se requiere de mucho más para su licuefacción.[101]

gas	$T_m(K)$
CO_2	1500
Ar	723
N_2	625
H_2	202
He	40

Tabla (3.1) Por debajo de la temperatura mínima T_m, la sustancia señalada dejará de ser inerte al método de enfriamiento por el paso a través del tabique poroso.

Por ejemplo intentar someter al helio a esta técnica de enfiamiento implicará su calentamiento, porque sus interacciones son débiles, y en cambio su volumen molecular es dominante; hemos visto que el gas de van der Waals implica este comportamiento.

Es posible reunir toda la información del *gas* de van der Waals, requerida para construir las curvas isoentálpicas y además la curva de inversión. Eso se exhibe en la *Fig.(5.6)*, en términos de las variables reducidas.[102]

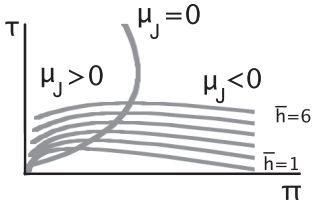


*Fig.(5.6) Para la construcción de las curvas de entalpía constante, para van der Waals, se requieren los detalles del problema (**5.4**).*

III.- Turbina de *P. Kapitza*. Consideremos ahora el enfriamiento de un gas por el paso adiabático a través de una turbina, que entrega parte del trabajo que produce, al compresor, como indica la *Fig.(5.7)*. De hecho, para saber de qué depende el enfriamiento bajo este proceso, es necesario determinar el coeficiente en términos de propiedades que nos permitan escoger adecuadamente al gas. Así

[101] ver: "Little cup of helium, big science." Phys.Today, march 2008,pag.36. Dirk van Delft. Ahora son casi 100 años de su licuefacción: el 10 de julio de 1908.

[102] Para ver cómo construirla, véase el problema **5.4**.

que podemos obtener fácimente que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T,$$

en donde hemos empleado la regla cíclica y se ha exhibido a la capacidad térmica a presión constante. Y de la relación de Maxwell (4.32b), tenemos finalmente que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{TV\beta}{C_p}.$$

Ya que para cualquier gas, independientemente de su ecuación de estado térmica, tenemos que $\beta > 0$. Entonces podemos afirmar con certeza que un gas siempre enfriará en su paso adiabático por la turbina, ya que hay una caida de presión adiabática. Esta es una ventaja ante el efecto *Joule-Kelvin* porque es necesario escoger adecuadamente al gas y su estado para lograr el enfriamiento.

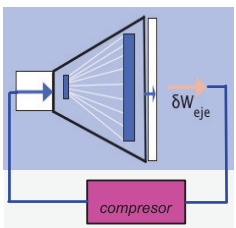


Fig.(5.7) Al entregar trabajo a través de la turbina, ocurre un enfriamiento.

De hecho, la turbina de Kapitza es un invento nuevo, porque la manera antigua de enfriar y licuar, se descubrió por accidente.

Luis Cailletet en 1877, envió a la Académia de Ciencias de París, el anuncio de la licuefacción del oxígeno. A eso le condujo el accidente. Pero antes, lo que hizo para llegar al accidente fue tratar de licuar gases sometiéndolos a altas presiones, por ejemplo, para el acetileno (C_2H_2) *requirió de* $60\ atm$. *Como resultado de la alta presión ocurrió una fuga del gas al exterior y esa fuga al exterior no le preocupó tanto al observar que, simultáneamente, en el interior del recipiente se produjo una neblina que posteriormente desapareció, indicando la condensación del gas, en pequeñas gotitas. Por supuesto que ya sabía lo que ahora debería hacer para licuar al oxígeno. Lo comprimió a* $300\ atm.$, *lo enfrió fácilmente a* $-20\ ^oC$, *al ponerlo en contacto con anhídrido sulfuroso, disminuyó repentinamente la presión y se formó la neblina. Y de hecho inventó la configuración experimental que incluye los*

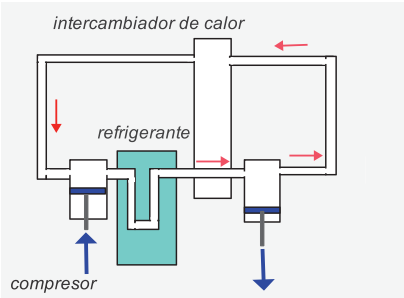


Fig.(5.8) Después del accidente, Cailletet diseño este refrigerador.

pistones, para que el gas entrege trabajo a través de un pistón. Es casi la máquina de enfriamiento de Siemens inventada en 1857. El pistón que entrega trabajo puede ser sustituido por una válvula, como se ilustra en la siguiente figura, y el compresor puede trabajar de manera contínua haciendo pasar al gas a través de la válvula, hasta que el líquido empiece a acumularse en en fondo. El método se empleó en Polonia, se olvidó, y después lo volvió a aplicar Simon en el helio, en 1932.

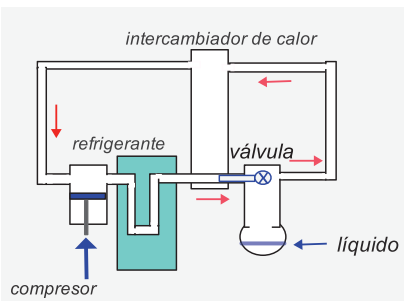


Fig.(5.9) Otro diseño en donde la parte móvil, el único pistón, está en contacto con el gas. A la salida de la válvula ocurrirá una condensación.

---

§35. Sólidos a bajas temperaturas

Aquí sólo señalaremos algunos aspectos del comportamiento de los sólidos a bajas temperaturas y en el inciso §38 mencionaremos el de los gases a muy altas temperaturas.

En 1908 K. Onnes al licuar el He^4 hizo accesibles las temperaturas de unos cuantos *kelvins* y a partir de entonces, aparecieron cosas nuevas y se verificaron las predicciones de la física estadística cuántica iniciadas por Einstein. Fueron de interés el comportamiento de las capacidades térmicas de sólidos aislantes y de metales normales a bajas temperaturas. Claro, Onnes encontró en algunos metales el estado superconductor, como lo describiremos más adelante. En ese intervalo de temperaturas hay muchos metales superconductores, pero no todos los metales puros hacen esa transición. Es más, hay algunos metales con un cierto grado de pureza, que no son superconductores, pero cuando hacemos aleaciones entre ellos resulta que sí hacen la transición superconductora, y éste fue un argumento para afirmar que la estructura del sólido tenía que ver con el valor de la temperatura crítica de la transición. Además, el mismo Onnes observó también que el magnetizmo destruye este estado superconductor.

Posteriormente, aparecen otros métodos de enfriamiento que extienden la región de bajas temperaturas a los milikelvins, por ejemplo el método de dilución He^3-He^4, y se encontaron más superconductores. Entonces podemos encontrar que a temperaturas más bajas podrá ocurrir el fenómeno superconductor; pero también es necesario darse cuenta que otra variable de interés, es el grado de pureza del material. Es posible preguntarse si la superconductividad es o no es, un estado universal, de baja temperatura, de los metales no magnéticos.

Al enfriamiento por dilución, se agregó el proceso de desmagnetización adiabática nuclear, generando el acceso a las temperaturas del orden de los microkelvins.

Otra clase de sólidos de interés son aquellos materiales que a una temperatura dada, tienen un comportamiento paramagnético y se transforman en algo más interesante cuando les agregamos impurezas magnéticas, como son los átomos de Fe, ya que estas impurezas polarizarán localmente a los electrones de conducción del material, resultando así los vidrios de espín.

Las propiedades termodinámicas de un sólido no cristalino, como son las capacidades térmicas, la velocidad de propagación del sonido, etc., pueden ser muy diferentes a las encontradas en un típico sólido cristalino.

§36. Desmagnetización adiabática

En la descompresión de un gas, cuando pasa a través de un pistón o de una válvula, se entrega trabajo al exterior y, si el proceso de expansión es además adiabático, se garantiza que esta entrega de

energía sea a costa de la propia energía interna del gas; disminuye la energía interna y por ello su temperatura. Si ahora queremos realizar esta misma clase de proceso en un sólido, requerimos de encontrar los modos adecuados a ese sólido. El proceso equivalente a la descompresión adiabática de un gas en un sistema magnético es la *desmagnetización adiabática* del sólido magnético y empezaremos ahora a discutirla. De hecho, en 1926, P. Debye en Leipzig (el 30 de octubre) y Giauque, en Berkeley, (el 17 de diciembre), ambos, independientemente presentaron el método de desmagnetización adiabática para obtener temperaturas ultrabajas, muy inferiores a las temperaturas del helio líquido. Pero antes de discutirlo en su aspecto general es necesario señalar que el comportamiento magnético macroscópico de un material puede tener su origen en el ordenamiento magnético del espín de los electrones, pero también los núcleos pueden ordenarse magnéticamente; solo que los dipolos magnéticos nucleares son mucho más débiles que los electrónicos.[103] Es por ello que se requiere de bajar mucho la temperatura para poder inducir ordenamiento magnético nuclear.

A continuación haremos una descripción del proceso mediante las ecuaciones de estado de una sustancia paramagnética, y así como nos fue fácil trazar una adiabática del gas y ver que en la expansión adiabática debe disminuir la temperatura; aquí lo haremos igual. Recuerde que en el *capítulo tres* calculamos la entropía de una sal paramagnética que cumple con la ecuación de Curie:

$$M = M(T, H, N) = \frac{C(N)}{T} H,$$

y con una energía interna, función sólo de la temperatura $U = U(T, N)$, en donde N es el número de impurezas magnéticas en el sólido, que debe ser muy diluido en el aspecto magnético, como se discutió ya en el *capítulo tres*. La expresión para la entropía como función de (T, M, N), que llamaremos $S = S(T, M)$, resultó:

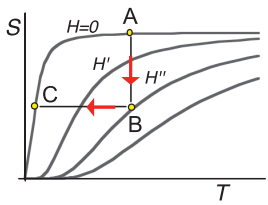
$$S = S(T, M, N) = S_0 + C_M ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{1}{2C}\left(M^2 - M_0^2\right). \tag{3.35}$$

Y la entropía, $S = S(T, H)$, en términos del campo magnético H, la obtenemos con ayuda de la ecuación de Curie. En donde H es la variable que deseamos controlar, y la entropía es:

$$S = S(T, H) = S_0 + C_M ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{C}{2}\left(\frac{H^2}{T^2} - \frac{H_0^2}{T_0^2}\right). \tag{3.35}$$

[103] Se define al magnetón como $\mu_o = e\hbar/2mc$, y el magnetón de Bohr se obtiene cuando m es la masa del electrón y el magnetón nuclear, cuando m es la masa del nucleón. El magnetón nuclear es alrededor de 2000 veces más pequeño que el magnetón de Bohr.

En la gráfica de la entropía como función de la temperatura para diferentes valores del campo magnético H, podremos visualizar el proceso de enfriamiento.



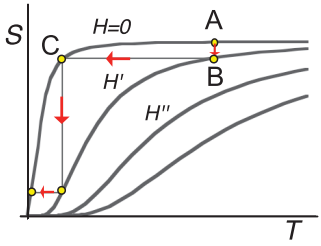
Gráfica de la entropía $S = S(T, H)$, del paramagneto ideal, en el espacio (S, T) y en donde se han trazado las curvas de campo magnético constantes.

Ahí vemos los dos procesos que nos interesa estudiar, el proceso de magnetización isotérmica:[104] $\overline{AB}$ y el proceso de desmagnetización adiabática:[105] $\overline{BC}$. Aunque la sustancia sea magnética idea, se ilustra claramente el proceso de disminución de temperatura, como se vió también con el gas ideal. Primero se realiza un proceso de aumento del campo magnético, isotérmicamente, desde el valor $H = 0$ hasta un valor $H \neq 0$. Al exhibir una magnetización diferente de cero, inducida isotérmicamente por el campo externo, podemos decir que ahora hay un ordenamiento magnético. Ya que el proceso $\overline{AB}$ ocurrió en contacto con un baño a temperatura T se entregó calor al exterior y por ello disminuyó la entropía de la sal. Ahora aislemos adiabáticamente al material y desconectemos el campo para que se realice el proceso $\overline{BC}$. La entropía debe permanecer constante y para que persista la magnetización en ausencia de campo, es necesario que disminuya la temperatura.

Podemos repetir esta colección de pasos muchas veces y lograremos reducir la temperatura notablemente. Es posible enfriar los grados de libertad magnéticos asociados a los núcleos y bajaremos la temperatura de los núcleos, pero rápidamente se pierde esta baja temperatura porque hay también vibraciones de todo el sólido, la agitación térmica también incluye el movimiento térmico del momento magnético de los electrones. Por ello, se requiere de enfriar a la muestra completa, en etapas.

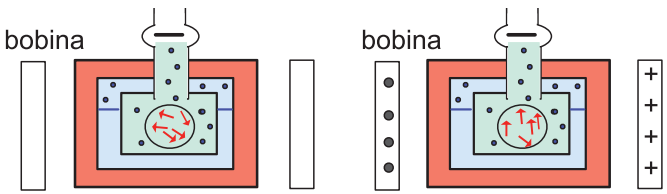
[104] Conectar la corriente para generar el campo magnético que polarice el material en contacto con un baño térmico.

[105] Desconectar la corriente teniendo al paramagneto aislado adiabáticamente.



Aquí se indica la serie de pasos, uno a continuación de otro, aplicados a la sal paramagnética. En este momento es importante señalar que estas gráficas muestran que el paramagneto violará la tercera ley de la termodinámica.

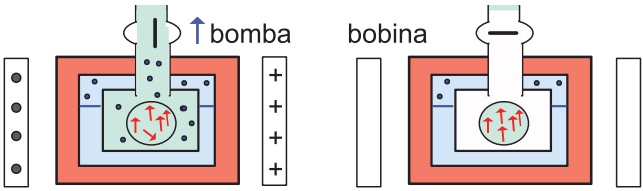
Ahora veamos la configuración experimental. El proceso de enfriamiento se realiza con la sal paramagnética: sulfato de gadolinio. La sal se encuentra en contacto térmico con vapor de helio a baja temperatura, aún a esa temperatura inicialmente baja, los pequeños momentos magnéticos están constantemente cambiando de dirección, de manera que la polarización es cero. Se conecta la corriente en la bobina, de manera de producir el campo que polarizará a la sal. Al polarizarse isotérmicamente en contacto con el vapor de helio, y este en contacto con su propio líquido, la sal le entrega al vapor δQ y entropía.



La esfera es el gadolinio enfriado con vapor de helio y en el interior de una bobina. A la derecha se establece un campo magnético que lo polariza.

El siguiente paso consiste en abrir la válvula para extraer el vapor de helio y hacer un vacío que aisle a la sal; ya aislada, se cierra la válvula y se desconecta el campo.

Esto implica una reducción en la temperatura de la sal. Lo que sigue, es repetir los procesos: dejar pasar nuevamente al vapor de helio para que se establezca el equilibrio térmico: sal-vapor de helio.



A la izquierda se abre la válvula para extraer el vapor de helio y aislar adiabáticamente al gadolinio. A la derecha el campo magnético se hace cero, el proceso es la desmagnetización adiabática.

Entonces volverá a aumentar la temperatura de la sal, pero también se verá disminuida la del vapor de helio.

Necesitamos evaluar el coeficiente:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S,$$

de la sal paramagnética para poder apreciar de qué propiedades termodinámicas depende el enfriamiento. Recordemos entonces que la expresión para el trabajo magnético es $\delta W = -HdM$, y que la diferencial de la entalpía del paramagneto, $\mathbf{H} = U - HM$, equivalente a la ecuación $(4.33.a)$, es:

$$d\mathbf{H} = TdS - MdH.$$

De aquí obtenemos una de las relaciones de Maxwell, ya que las derivadas cruzadas de la diferencial exacta $d\mathbf{H}$ son iguales. Y la emplearemos para reescribir el coeficiente que nos interesa:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_H = -\frac{(\partial M/\partial T)_H}{(\partial S/\partial T)_H} = -\frac{T}{C_H}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H,$$

en donde hemos realizado manimulaciones simples y en donde C_H es la capacidad térmica a campo constante. Sólo falta introducir la ecuación de estado de Curie en la derivada, resultando que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{CH}{C_H}\frac{1}{T} > 0.$$

Aquí no lo podemos mostrar, pero sí podemos decir que la constante de Curie, C, depende del cuadrado del momento magnético; por ello es importante decir si su origen es electrónico o nuclear. La capacidad térmica de este sólido magnético, C_H, puede ser representada por la de un típico sólido que se comporta como:

$$C_H \sim T^3,$$

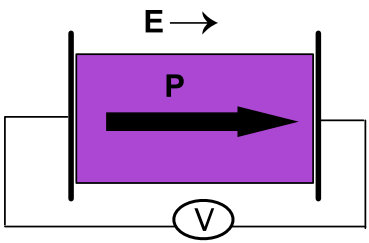
resultando que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S \sim \frac{1}{T^4},$$

o sea que entre más baja sea la temperatura, más sensible será a este enfriamiento.

§37. Sistemas dieléctricos

Ahora examinaremos el comportamiento de los sólidos ante un campo eléctrico externo. Si el material es un conductor neutro en presencia de un campo externo, se producirá una corriente para redistribuir las cargas, de manera tal, que el campo eléctrico en el interior del metal desaparezca. Pero hay otros sólidos, neutros también, que responden de una manera diferente ante el campo externo. Por ejemplo, en un dieléctrico no se generan corrientes, las cargas no son libres de moverse, pero sí hay ligeras redistribuciones de carga. Estas deformaciones de la red polarizan el medio,[106] produciendo densidades locales de carga, ρ_q y ρ_{-q}, que tienen un efecto macroscópico. Consideremos un dieléctrico sometido a la acción externa del experimental, mediante una colección de baños térmicos y en presencia de un campo cuya intensidad también el experimental controla.



En un baño térmico a temperatura T, se encuentra un dieléctrico en presencia de un campo eléctrico que lo polariza eléctricamente.

El campo interno en el dieléctrico o el vector desplazamiento $D = \epsilon(T)E$ tiene dos contribuciones:

$$D = D_0 + P(T),$$

[106] Hay unos cristales, como la sal de Rochelle y el Titanato de Bario, que exhiben una polarización eléctrica aún en ausencia de campo eléctrico; estos son los *ferroeléctricos*. Y también hay otros cristales que al someterlos a una presión responden polarizándose eléctricamente, a estos cristales se les llama *piezoeléctricos*.

el primer término es $D_0 = \epsilon_0 E$, el segundo término es la contribución debida a la presencia del material, la polarización eléctrica $P(T)$. Es decir que:

$$P(T) = (\epsilon(T) - \epsilon_0)\, E = \chi_E(T) E,$$

en donde $\chi_E(T)$ es la susceptibilidad eléctrica. Tambien podemos ver que:

$$\epsilon(T) = \epsilon_0 + \chi_E(T),$$

o también podemos definir a $\epsilon_r(T)$ mediante la relación:

$$\epsilon(T) = \epsilon_0\ \epsilon_r(T).$$

Recordemos que la primera ley aplicada a este sistema es:

$$dU = \delta Q + E dP,$$

y dada la relación entre el vector desplazamiento y la polarización, también podemos escribirla como:

$$dU = \delta Q + E dD,$$

de donde podemos obtener:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_D dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial D}\right)_T - E\right] dD.$$

Ahora ya es fácil mostrar que, definidas las capacidades térmicas C_D y C_E, satisfacen la expresión:

$$C_E - C_D = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial D}\right)_T - E\right] \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E.$$

Si definimos, por analogía con ejemplos anteriores, los coeficientes:

$$\beta = -\frac{1}{D}\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E,$$

y

$$\kappa_T = \frac{1}{D}\left(\frac{\partial D}{\partial E}\right)_T,$$

el vector desplazamiento satisface:

$$dD = -D\beta dT + D\kappa_T dE.$$

Ejemplo:

Nuevamente, por analogía con ejemplos anteriores, proponemos que $\beta = 1/T$ y $\kappa_T = 1/E$, y entonces es de esperar que el dieléctrico sea un dieléctrico ideal con una ecuación de estado térmica:

$$D = \left(\frac{C}{T}\right) E = \epsilon(T)E,$$

es decir:

$$\epsilon(T) = \frac{C}{T}.$$

Ahora además, supondremos que el dieléctrico ideal tiene una energía interna sólo dependiente se su temperatura T, y entonces:

$$C_E - C_D = -E\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E = D\beta E = \frac{\epsilon(T)}{T}E^2 > 0.$$

Regresemos al caso general para expresar la transferencia de calor en términos de la entropía $dS = \delta Q/T$, y como S es una variable de estado su diferencial es exacta. Esto implica que la conexión entre las ecuaciones de estado térmica y calórica, es:

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial D}\right)_T - E\right] = -T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D,$$

y que la diferencia de capacidades térmicas resulta;

$$C_E - C_D = -T\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D = TD\frac{\beta^2}{\kappa_T} > 0,$$

en donde se ha usado la relación:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D = \frac{\beta}{\kappa_T},$$

que se sigue de la regla cíclica y del inverso.

---

§38. Plasmas

En su momento debimos haber dicho que la tabla periódica de los elementos contiene información que es válida para cierto intervalo de temperaturas. Los átomos de cada uno de los elementos a bajas temperaturas, interaccionan de tal manera, —como se describió en §10— que podemos entender las razones por las que algunas familias tienen temperaturas de fusión, de evaporación, altas o bajas. En

cualquiera de estos casos es necesario que la identidad del átomo se mantenga, y ello obliga a que la información termodinámica de las sustancias se encuentre en un cierto intervalo de temperaturas. Este comportamiento es puramente termodinámico, sin embargo hay procesos a nivel molecular, atómico e incluso nuclear, que para su realización se requiere de tener altas temperaturas.

Por ejemplo, si sabemos la clase de enlace que ocurre en una molécula, podemos predecir o justificar la temperatura de disociación molecular. Habiendo vaporizado una sustancia, y al aumentar más la temperatura, observaremos que la molécula podrá disociarse como resultado de sus colisiones con otras moléculas. Y a temperaturas superiores, las colisiones o interacciones podrán alterar incluso la población de los niveles electrónicos, emitiendo y absorbiendo luz, el átomo empezara a brillar, el gas empezará a emitir luz. La luz emitida por la colección de átomos empezará a jugar un papel muy importante en el establecimiento del equlibrio termico de esta nueva clase de sistema termodinámico; éste ya no es más un sistema termodinámico simple.

Hasta ahora hemos considerado sólo sistemas neutros eléctricamente, y para producir plasmas se requieren de mucho más altas temperaturas. Un átomo es eléctricamente neutro y para producir un plasma se requiere ionizarlo mediante la absorción de un fotón. Pero el átomo ionizado, y por ello de carga positiva, puede capturar uno de los electrones libres que han emitido los otros átomos, emitiendo radiación electromagnética. De manera que no es posible considerar por separado al plasma, de la radición con la que debe coexistir en equilibrio. El sistema, neutro a bajas temperaturas, se ha transformado en el plasma a alta temperatura, en el que tenemos dos componentes de cargas opuestas, en número tal que la neutralidad se conserva:

$$Q_{carga} = n_+ e - n_- e = 0,$$

el gas de electrones y los iones positivos. Las fuerzas que dominan las interacciones entre los átomos neutros a bajas temperaturas, son las fuerzas dipolares eléctricas de van der Waals y estas son de corto alcance. Pero cuando el gas se encuentra ionizado, las interacciones son como las fuerzas *coulombianas* de alcance infinito $(1/r)$. Estas fuerzas son además muy fuertes y pueden generar la recombinación de las cargas y para evitarlo, es necesario que el gas ionizado, se encuentre muy diluido, enrarecido y a muy baja presión.

Ya que conocemos el valor de la energía de ionización, I, de un particular elemento, podemos calcular una *temperatura equivalente*, T_p. Por ejemplo, la energía de ionización para el *hidrógeno*

es $I_H = 13.59\ ev.$, para el *helio* es $I_{He} = 24.58\ ev.$ y las temperaturas equivalentes, para cada uno de ellos es:

$$T_p^H = \frac{I_H}{k} = 157,451\ K,$$

$$T_p^{He} = \frac{I_{He}}{k} = 284,779\ K.$$

Esta temperatura resultó directamente de la energía de ionización del átomo, pero no da una información precisa acerca del proceso de ionización en un gas; es decir, del sistema termodinámico. Pero es seguro que por encima de T_p, podremos tener plasma, un gas ionizado. Si el valor de la energía de ionización para los elementos mencionados fuese más alta, por supuesto que las dificultades técnicas para conseguir esas altas temperaturas serán mayores. El mayor interés se encuentra en el aspecto magnetohidrodinámico: cómo inyectar energía para continuar aumentando la temperatura, cómo confinar al plasma. Estas son dificultades que dejan atrás al sistema termodinámico.

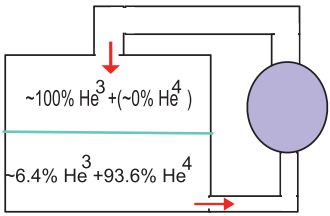
§39. Refrigerador de dilución

El refrigerador de dilución[107] fue sugerido en 1962, por Heinz London *et al*, en Inglaterra; pero el primer refrigerador de este tipo se construyó en la Unión Soviética en 1965, y lo hicieron Neganov *et al*. Con estos refrigeradores de dilución se lograron temperaturas por debajo de los 10 *milikelvins*. Su funcionamiento a estas bajas temperaturas, depende nuevamente del comportamiento especial del helio, aunque es posible disponer de refrigeradores de dilución incluso caseros, pero no de helio, sino de agua-amóniaco. Pero veamos ahora cómo funcionan.

Sabemos que existe una temperatura por encima de la cual es posible que dos líquidos se mezclen, son miscibles y entre ellos no existe ningún menisco de separación. Pero por debajo de esa temperatura los líquidos deben separarse, no son miscibles y entre ellos se formará un mensico que separa ambos líquidos. Estos líquidos no son puros sino que también son mezcla de ambas componentes químicas pero con diferentes concentraciones. Si se requiere un refrigerador que trabaje en la región de los *milikelvins* deberá emplearse la mezcla de $He^3 - He^4$. Por debajo de la temperatura

[107] Ver: "Toward absolute zero", E. Cohen, American Scientist, vol. 65, nov.-dic. pág. 752. "New methods for approaching absolute zero", de Olli V. Lounasmaa, Scientific American. "Nuclear magnetic ordering at nanokelvin temperatures" Olli V. Lounasmaa, Physics Today, Oct. 1989, pág.26.

$T = 0.8K$ la mezcla de estos dos isótopos se separa espontáneamente en dos. Una de las fases es rica en He^3 y la otra en He^4.



Debido a la baja densidad de la fase rica en He^3, esta flota sobre la fase rica en He^4. Al disminuir la temperatura las concentraciones cambian, hasta que por debajo de $T = 0.05K$ la concentración en la fase que flota es de $100\% He^3$, y la concentración de He^3 en la fase pesada tiende a 6.4%. Pero a temperaturas tan bajas el He^4 es casi inerte termodinámicamente, y podrá ser considerado como un medio soporte del los atomos de He^3. Decir esto nos permitirá hacer el análogo con el típico proceso de evaporación: en la coexistencia de las fases líq-vap usuales; al extraer el vapor, o al disminuir la presión de vapor, necesariamente tiene que bajar la temperatura. Es como soplar para eliminar el vapor sobre la superficie del café, al quitar el vapor el café evapora más y se enfría. La analogía nos lleva a considerar que el 6.4% de He^3 es la fase más energética, equivalente al vapor, y que la fase rica en He^3 es equivalente al cafe. Si, en este caso el vapor se encuentra abajo del líquido y es por la presencia inerte del He^4.

Problemas

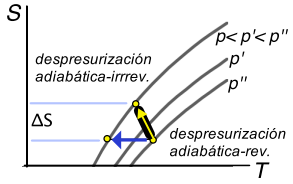
5.1. La entropía de un mol de un gas ideal está dada por la ecuación (3.21):

$$S(p,V) = S_0 + C_V \; ln \left\{ \left(\frac{p}{p_0} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma} \right\}.$$

Suponga que el gas ideal es monoatómico. Grafique:

$$\frac{S - S_0}{C_v},$$

como una función de la temperatura para varios valores de la presión. ¿Existe algún valor de la temperatura que implique un límite para



Gráfica de la entropía $S = S(T, p, n)$, del gas ideal, en el espacio (S, T), marcando las curvas de presión constante. Asociada al problema **5.1**.

esta diferencia? ¿Bajo qué suposiciones puede resultar la gráfica de la *Fig.(5.1)*?

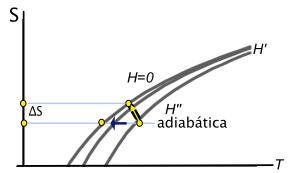
5.2. La entropía de un paramagneto está dada por la ecuación (3.35):

$$S(H, M) = S_0 + C_M \; ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{1}{2C}\left(M^2 - M_0^2\right).$$

Por supuesto que es válida la ecuación de Curie. Grafique:

$$\frac{S - S_0}{C_M},$$

como una función de la temperatura para varios valores del campo magnético externo H. ¿Existe algún valor de la temperatura que implique un límite para esta diferencia? ¿Bajo qué suposiciones puede resultar la gráfica de la *Fig.(5.2)*?



Gráfica de la entropía $S = S(T, H, n)$, del paramagneto ideal, en el espacio (S, T), marcando las curvas de campo magnético constante. Asociada al problema **5.2**.

5.3. De la ecuación (5.2), puede determinar la curva de inversión. Dado que se conoce la expresión para el coeficiente de expansión térmica isobárica β, para el gas de van der Waals expresada en las variables reducidas, muestre que:
i) La temperatura de inversión τ, como función de ω, es:

$$\frac{3}{4}\frac{(3\omega - 1)^2}{\omega^2}.$$

ii) La presión π de inversión como función de ω, es:

$$\frac{9\,(2\omega-1)}{\omega^2}.$$

iii) Grafique (π,ω), paramétricamente con el volumen, para obtener la *Fig.(5.5)*.

5.4. Para construir las curvas de entalpía constante, requerimos de las ecuaciones de estado, térmica y calórica, del *gas* de van der Waals. La térmica, en sus variables reducidas, $\tau = T/T_c,\ \pi = p/p_c$ y $\omega = v/v_c$, está dada por:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\omega-1} - \frac{3}{\omega^2}. \tag{2.23}$$

i) Muestre que la ecuación calórica de van der Waals, que hemos usado en varias ocasiones, y que está dada por (3.50), puede reescribirse en términos de las variables reducidas como:

$$\overline{u} = 4\tau - 3\frac{1}{\omega},$$

si $u_0 = 0$, si es un gas monoatómico $c_v = 3R/2$, y en donde hemos usado (2.21), que conecta las constantes de van der Waals con los parámetros críticos. Determine que la densidad de energía en el estado crítico es $u_c = p_c v_c = 3RT_c/8$.
ii) Determine el valor de la entalpía crítica h_c, y muestre que:

$$\overline{h} = \frac{h}{h_c} = \frac{1}{2}\left(\overline{u} + \pi\omega\right).$$

iii) Si queremos trazar las curvas de entalpía constantes en el espacio (π,τ), necesitamos conocer a la temperatura $\tau = \tau\left(\overline{h},\omega\right)$, muestre que es:

$$\tau = \tau\left(\overline{h},\omega\right) = \left(\frac{3\omega-1}{10\omega-2}\right)\left(\overline{h} + \frac{3}{\omega}\right),$$

y a la presión $\pi = \pi\left(\overline{h},\omega\right)$, muestre que es:

$$\pi = \pi\left(\overline{h},\omega\right) = \frac{8}{10\omega-2}\left(\overline{h} + \frac{3}{\omega}\right) - \frac{3}{\omega^2}.$$

Ambas expresiones nos permiten graficar paramétricamente en el espacio (τ,π), las curvas de entalpía constantes.[108]

5.5 Muestre que la relación entre la temperatura sobre la curva de inversión y la temperatura crítica de van der Waals es:

$$T_{inv} = \frac{27}{4}T_c$$

[108] En donde el parámetro del desarrollo es ω.

Muestre que si sustituimos la temperatura crítica del He^4, la temperatura de inversión es aproximadamente de $35\ K$, temperatura a partir de la cual el helio será sensible al estrangulamiento.

La sinceridad perfecta no ofrece garantía.
Chuang Tse.

Capítulo seis
Tercera Ley

"Si quieres ver la verdad
no mantengas ninguna opinión a favor o en contra.
La lucha entre lo que a uno le gusta
y lo que le disgusta
es la enfermedad de la mente".

Hsin Hsin Ming de Sosan.

Walther Nernst en 1906 enunció lo que ahora conocemos como tercera ley de la termodinámica, tercer principio o teorema del calor; un año después, en 1907, Albert Einstein hizo el primer modelo de sólido cuántico unidimensional y reprodujo el comportamiento cualitativo de las capacidades térmicas implicadas por el teorema de Nernst. Esta tercera ley de la termodinámica, a diferencia de las anteriores leyes, no introduce una variable termodinámica adicional, pero establece cuál debe ser el comportamiento de la entropía en la vecindad del cero absoluto, en las reacciones químicas, las transiciones de fase, etc, al tratar de establecer un valor universal o absoluto para la entropía.

Es claro que en 1907, la mecánica cuántica se iniciaba con unos cuantos principios, y a pesar de eso los aspectos esenciales del sólido cuántico de Einstein condujeron al establecimiento de la mecánica estadística cuántica, de la que se derivan entre otras cosas el comportamiento de las capacidades térmicas de estos sistemas cuánticos, que se verificaron inmediatamente. La consistencia cualitativa de esos resultados con las medidas experimentales de la capacidad térmica del diamante, fue sorprendente. El viejo modelo de sólido, derivado de ideas clásicas y de la teoría cinética, predice capacidades térmicas constantes —que es la ley de Dulong y Petit— y para el caso del diamante hay fuertes deviaciones respecto del valor constante. Esto significa que las capacidades térmicas tienen una fuerte dependencia con la temperatura y aquí surge la pregunta ¿cómo es el comportamiento de las capacidades térmicas con la temperatura y en particular cuando la temperatura es baja?

Puede parecer coincidencia que varios enfoques concurran en el tiempo para dar nacimiento a una nueva idea o a un enfoque más

general, sin embargo ha sido frecuente que así sea. Durante los primeros 26 años del siglo pasado, entre el 1899 y 1926, esta acumulación de eventos condujeron a la mecánica cuántica. Dos fuertes contribuciones provienen de la termodinámica: la teoría de Planck de la radiación de cuerpo negro, y la tercera ley de la termodinámica de Nernst. Incluso con la discretez introducida por la mecánica cuántica, resulta natural el establecimiento de la conexión entre entropía y el número de estados accesibles, tan frecuentemente empleada por Boltzmann, Planck y Einstein, y también resulta natural el comportamiento de la entropía y las capacidades térmicas, en la vecindad del cero absoluto.

Walther Nernst

§40. Sus implicaciones

El enunciado de Walter Nernst (1906) nos dice que la diferencia de entropía, ΔS, entre dos estados, tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero. El enunciado *fuerte* de Planck (1911), nos dice que es la misma entropía, S, la que tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero.

Podemos visualizar la dificultad que enfrentó Nernst, si recordamos a los potenciales termodinámicos que se derivan de la ecuación $(4.47a)$,[109] para observar cómo es el cambio de cada uno de los potenciales cuando el sistema pasa de un estado a otro.

[109] Que define a la *representación de la energía*.

Cuando los estados están conectados mediante procesos reversibles, la ecuación básica, que describe los cambios, incluyendo los cambios en el número de partículas, es la ecuación de Gibbs:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN. \tag{4.47a}$$

Y los nuevos potenciales o energias libres, derivables de la U como se hizo en §30, son:

♢ La energía libre o potencial de Helmholtz:

$$F(T, V, N) = U - TS.$$

♢ La entalpía:

$$H(S, p, N) = U + pV.$$

♢ La energía libre o potencial de Gibbs:

$$G(T, p, N) = U - TS + pV = \mu(T, p)N.$$

y a sus diferenciales:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \tag{4.48a}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN, \tag{4.49a}$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN. \tag{4.50a}$$

De estas ecuaciones, podemos notar que los valores de ΔU y ΔH, entre dos estados arbitrarios, dependen de la diferencial de la entropía y el resultado será independiente de la elección de la constante aditiva en S y eso está bien. Pero, en cambio, ya que el potencial de Helmholtz, F, y el de Gibbs, G, dependen de la temperatura como variable independiente. Es decir, la diferencial de F y de G poseen un término que depende de dT, y esta diferencial tiene por coeficiente a la entropía, ahora sí será detectable poner un coeficiente $S + S_0$, con un valor u otro, $S + S_0'$. Recordemos que el potencial de Helmholtz y el de Gibbs son particularmente importantes en las transiciones de fase y de hecho determinan la posibilidad de que se produzca o no un cambio en el estado de agregación. Elegir diferentes coeficientes implica obtener diferentes comportamientos con estos potenciales. De manera que para predecir si ocurrirá o no una reacción química, una transición de fase, etc., será necesario tener un principio que nos diga cuál deberá ser el valor de la constante de referencia para la entropía. Podemos visualizar esto, al graficar por separado los valores de ΔF y ΔU, obtenidos de la realización de un proceso isotérmico y que están relaciondas por la expresión:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \tag{6.1}$$

Y graficando a $T\Delta S$, evaluada par valores de T cada vez más bajos, vemos que ΔU y ΔF tienden a igualarse a bajas temperaturas, como se indica en la *Fig.(6.1)*.

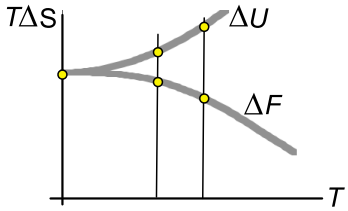


Fig.(6.1) Cuando la temperatura T tiene a cero, tanto ΔU como ΔF tienden ser iguales.

$$\lim_{T\to 0}(\Delta F - \Delta U) = 0.$$

Pero una condición más fuerte resulta de preguntarse por el comportamiento a bajas temperaturas de

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\Delta F - \Delta U}{T}\right). \tag{6.2}$$

Y para no tener problemas de divergencias, es necesario que, cuando la temperatura tiende a cero, la diferencia $(\Delta F - \Delta U)$ tienda a cero más rápidamente que $1/T$ a infinito. De aquí se apoya W. Nernst[110] para proponer la tercera ley de la termodinámica. Esto es, que cualquier cambio en la entropía, cuando $T = 0$, debe ser cero:

$$\lim_{T\to 0}\Delta S = 0.$$

Pero aún hay otra condición más fuerte, que es la de Planck: cuando $T \to 0$, es la entropía misma, no sólo su cambio, la que tiende a cero.

$$\lim_{T\to 0} S = 0. \tag{6.3}$$

Recordemos que la definición de la entropía implica que

$$S(A) - S(O) = \int_O^A \frac{\delta Q}{T}.$$

en donde O es un estado de referncia, y que el valor $S(A)$ cambia si tomamos otro estado arbitrario O' de referencia. Esta constante de

[110] *The new heat theorem*, W. Nernst, Dover 1969.

integración puede no ser importante en algunos casos, pero puede transformarse en esencial en otros casos. El principio que permite determinar la constante aditiva es el *principio de Nernst*.

• Consideremos a la entropía como una función de las variables (T, V), entonces el cambio infinitesimal de la entropía es

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = N c_v \frac{dT}{T} + \frac{\beta}{\kappa_T} dV,$$

usando la ecuación $(4.48b)$. Con ayuda de esta expresión podemos ver la manera en la que la diferencia de entropias ΔS evoluciona con la temperatura. Considere el espacio (T, V), ahí se marcarán dos estados termodinámicos cuya ΔS examinaremos.

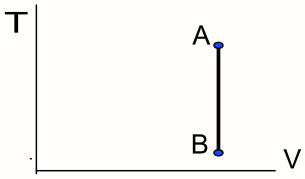


Fig.(6.2) En el espacio (T, V) se han marcado dos estados A y B. Nos interesa saber qué pasa con la entropía al disminuir la temperatura T a volumen constante.

En la $Fig.(6.2)$ se han indicado los estados A y B, localizados sobre una isócora. Ahora examinaremos cómo es el comportamiento de la diferencia ΔS, para diferentes localizaciones del estado B, asociado a temperaturas cada vez más bajas. De la expresión para la diferencial dS exhibida atrás, obtenemos que

$$\Delta S = S_A - S_B = \int_{T_B}^{T_A} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = N \int_{T_B}^{T_A} \frac{c_v}{T} dT,$$

o sea que la entropía en A es

$$S_A = S_B + N \int_{T_B}^{T_A} \frac{c_v}{T} dT.$$

Ahora, supongamos y apliquemos el enunciado de Planck de la tercera ley:

$$S_B \to 0 \ \textit{cuando}\ T_B \to 0.$$

Entonces vemos que, para que la entropía S_A sea finita y con un valor único dependiente del estado A, es necesario que la integral sea covergente en el límite $T_B \to 0$, es decir:

$$S_A = Lim\ _{T_B\to 0}\int_{T_B}^{T_A}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = N\,Lim\ _{T_B\to 0}\int_{T_B}^{T_A}\frac{c_v}{T}dT = N\int_0^{T_A}\frac{c_v}{T}dT.$$

Para que así sea, es necesario que el integrando se comporte tal que

$$c_v\to 0,$$

cuando $T\to 0$, pero de tal manera que se vaya a cero más rápido que

$$\frac{1}{T}\to\infty.$$

De otra manera, con una capacidad térmica más lenta, la entropía $S(A)$ en el estado arbitrario A, tendrá una contribución que la hará divergente. Este resultado no es consecuencia de la tercera ley sino de imponer la condición de que S_A sea finita. Y ahora podemos aplicar la tercera ley al estado A si éste es sometido al proceso de límite $T\to 0$, pues de la expresión integral para la entropía, cuando $T\to 0$, la entropía finita en A debe tender a cero.

• Ya consideramos el proceso isocórico, ahora consideremos un proceso isotérmico desde el estado B hasta el estado A, como se indica en la *Fig.(6.3)*.

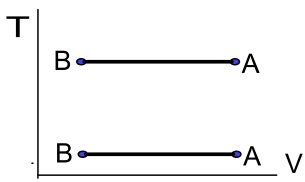


Fig.(6.3) En el espacio (T,V) se han marcado dos estados A y B. Ahora nos interesa saber qué pasa con la diferencia de entropía, ΔS, al disminuir la temperatura T.

La diferencia de entropias es:

$$S_A - S_B = \int_{V_B}^{V_A}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_B}^{V_A}\frac{\beta}{\kappa_T}dV.$$

El proceso isotérmico se realizará a temperatura T cada vez más cercana al *cero absoluto*. Consecuentemente tanto S_A como S_B tienden a cero, y para que la igualdad tenga sentido es necesario que el integrando tienda a cero, ya que la integral se evalúa entre **volúmenes finitos**. Entonces es necesario que

$$\left(\frac{\beta}{\kappa_T}\right) \to 0,$$

cuando $T \to 0$.

• Consideremos ahora que la entropía es una función de las variables (T, p) de manera que:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = N c_p \frac{dT}{T} - V\beta dp,$$

puede ser integrada a lo largo de un proceso isobárico, como se indica en la *Fig.*(6.4).

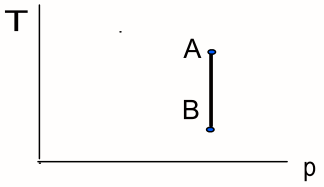


Fig.(6.4) En el espacio (T, p) *se han marcado dos estados* A *y* B*. Nos interesa saber qué pasa con la entropía al disminuir la temperatura* T *isobáricamente.*

Y obtenemos que

$$S_A - S_B = \int_{T_B}^{T_A} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT = N \int_{T_B}^{T_A} \frac{c_p}{T} dT.$$

Y nuevamente tomando el límite hacia la temperatura *cero absoluto*, debemos esperar que el sistema termodinámico muestre capacidades térmicas que tienden a cero, esto es:

$$c_p \to 0 \ \textit{cuando}\ T \to 0,$$

pero que lo haga más rápidamente que

$$\frac{1}{T} \to \infty.$$

Y finalmente otra implicación resulta de considerar un proceso isotérmico desde el estado B hasta el estado A, como se indica en la *Fig.*(6.5).

$$S_A - S_B = \int_{p_B}^{p_A} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = -\int_{p_B}^{p_A} V\beta dp$$

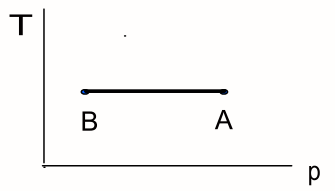


Fig.(6.5) En el espacio (T, p) se han marcado dos estados A y B. Nos interesa saber qué pasa con la diferencia de entropía, ΔS, al disminuir la temperatura T.

El proceso isotérmico se realizará a temperatura T cada vez más cercana al *cero absoluto*. Consecuentemente tanto S_A como S_B tienden a cero, y para que la igualdad tenga sentido es necesario que el integrando tienda a cero, ya que la integral se evalúa entre **presiones finitas**. Entonces debe ocurrir que

$$\beta \to 0 \ \textit{cuando}\ T \to 0.$$

• La segunda ley de la termodinámica nos permitió obtener la conexión entre las capacidades térmicas:

$$c_p = c_v + Tv\frac{\beta^2}{\kappa_T}.$$

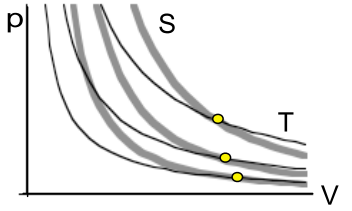


Fig.(6.6) En el espacio (p, V) se han trazado varias isotermas y varias adiabáticas. Qué puede pasar con ellas al disminuir la temperatura T.

Ahora podemos apreciar que cuando la temperatura T tiende a cero, la capacidad térmica a presión constante c_p, asociada a la fuerza generalizada, tiene una contribución aditiva que puede ir más rápidamente a cero, que la correspondiente capacidad asociada a su desplazamiento generalizado. Note que esto tiene consecuencias en

el comportamiento de la razón de capacidades térmicas, γ:

$$\gamma = \left(\frac{c_p}{c_v}\right) = 1 + Tv\left(\frac{\beta}{\kappa_T}\right)\beta,$$

ya que, en el límite de bajas temperaturas es la unidad:

$$Lim\ _{T\to 0}\ \gamma = Lim\ _{T\to 0}\ \left(\frac{c_p}{c_v}\right) = 1 + v\ Lim\ _{T\to 0}\ \frac{T(\beta/\kappa_T)\beta}{c_v} = 1.$$

Recordemos que hemos empleado la relación[111]

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T,$$

que establece la diferencia de pendientes entre la curva que representa al proceso adiabático y al isotérmico. Esta expresión permitió establecer que la pendiente de la adiabática es mayor que la pendiente de la isoterma, ya que $\gamma > 1$. Ahora, podemos apreciar que en $T = 0$ la isoterma y la adiabática coinciden y no en un solo punto, sino que coinciden en todos.

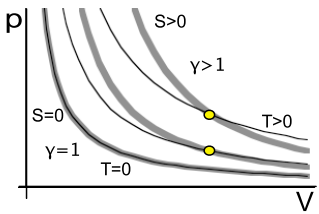


Fig.(6.7) Al disminuir la temperatura T.

A temperaturas *cercanas* al cero absoluto una sustancia como el He^4 resulta inerte termodinámicamente, sus capacidades térmicas son casi cero, nada depende ya de la temperatura y tiene una entropía cero. Aunque para la misma región de temperaturas, se observa que el He^3 sí resulta termodinámicamente activo. Ya que a estas temperaturas el He^4 es termodinámicamente inerte pero el He^3 no, se aprovechó esta diferencia de comportamiento cuando se construyó el refrigerador de dilución, que vimos en §39. Ahora, nuevamente tenemos que preguntarnos qué significa *cercano al cero absoluto*.

[111] Que se pide demostrar en general en el problema **7.7**.

§41. Inalcanzabilidad del cero absoluto

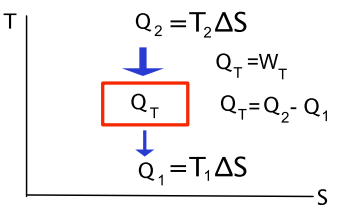
W. Nernst en su libro, en particular en el *capítulo VII*, hacer ver que si adiabáticamente tenemos acceso a la isoterma asociada a $T = 0$, se viola la segunda ley de la termodinámica. Y para visualizarlo recurre al ciclo de Carnot. Recordemos que la máquina de Carnot que produce un trabajo total W_T, al interaccionar con los dos baños térmicos de temperaturas T_2 y T_1, tales que $T_2 > T_1$, tiene una eficiencia, $\eta = W_T/Q_2$, que depende de las temperaturas de los baños:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1.$$

De manera que para $T_1 = 0$, la eficiencia es $\eta = 1$, lo cual contradice el enunciado de *Kelvin-Planck*: "*Toda transformación cíclica cuyo único resultado sea el de tomar calor de una fuente a una temperatura dada y convertirlo integramente en trabajo, es imposible.*"

Así que debemos evitar evaluar esta eficiencia para cuando la temperatura baja vale: $T_1 = 0$. Pero aún hay un argumento adicional que fue señalado al obtener la desigualdad de Clausius en particular en la ecuación (4.6) en §27. Ahí se señaló que para llegar a la desigualdad de Clausius era necesario dividir por la temperatura T_0. Pero sabemos que hay problemas si esa división implica dividir por cero.

Por otro lado, hemos dicho, y es fácil de visualizar, que en el espacio (T, S) el ciclo de Carnot es un rectángulo ya que consta de dos procesos isotérmicos y dos procesos isoentrópicos.



El ciclo de Carnot en el espacio (T, S). ¿Cómo se comporta al disminuir la temperatura T?

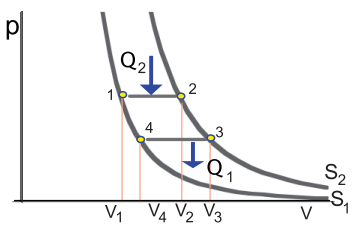
La entrada y salida de calor se han indicado en la figura anterior y tanto Q_1 como Q_2 dependen de ΔS. De manera que si creemos que bajar la temperatura T_1 hasta que coincida con el cero es lo único que ocurre, entonces estamos equivocados porque, en efecto, eso simplemente implica que se viola la segunda ley. Para que esto no

ocurra deben ocurrir, además, otras cosas implicadas por la *tercera ley*.

La tercera ley nos dice que cuando $T \to 0$, entonces $\Delta S \to 0$. Es por ello que: el ciclo de Carnot deberá deformarse de manera que cuando $T \to 0$, el ciclo tenga cada vez menos área, ya que $\Delta S \to 0$. El proceso límite por el cual el área del rectángulo tiende a cero debe ser consistente con la naturaleza del ciclo y con la naturaleza del sistema sobre el cual se efectúa ese proceso cíclico.

Así que debemos visualizar cómo es que esto ocurre. Y para ello regresaremos a los ejemplos que ya hemos discutido justamente en el incisio §20. Ahí, consideramos el ciclo de Carnot para cuatro diferentes sustancias: el gas ideal, el paramagneto, la radiación térmica y el gas de van der Waals. De manera que conocemos muy bien tanto a las isotermas como a las adiabáticas correspondientes a estos sistemas con las que construimos los ciclos de Carnot en el espacio termodinámico de $(fuerza, desplazamiento) = (F, X)$; de hecho en ese espacio se aprecia que el ciclo de Carnot tiene una forma diferente para cada uno de estos sistemas. Sin embargo, sin importar la naturaleza del sistema, en el espacio (T, S) el ciclo de Carnot tiene la misma estructura, la de un rectángulo. El comportamiento de los sistemas a bajas temperaturas debe ser tal, que las deformaciones que sufra el rectángulo, en el espacio (T, S), reduzcan el área a cero, veamos:

De los cuatro sistemas mencionados en el párrafo anterior, sólo la radiación en equilibrio térmico satisface la tercera ley y por ello la discutiremos en primer lugar. Después continuaremos con el gas ideal de capacidades térmicas constantes para observar la manera en que viola la tercera ley.



El ciclo de Carnot en el espacio (p, V). Para la radiación electromagnética en equilibrio térmico.

El ciclo de Carnot para la radiación en equilibrio en el espacio (p, V), es $\overline{12341}$. Formado por dos adiabáticas S_1 y S_2, tal que $S_2 > S_1$, y los procesos isotérmicos $\overline{12}$, a temperatura alta T_2, y $\overline{34}$, a temper-

atura baja T_1. Que coinciden con las curvas de presión constante, como debe ser para la radiación térmica.

Para trazar este mismo ciclo de Carnot en el espacio (S,T), pero teniendo como parámetro[112] al volumen V, necesitamos conocer a la entropía

$$S = S(T,V) = \frac{4}{3}aVT^3.$$

En la *Fig.*(6.8) se han trazado dos ciclos de Carnot tales que los vértices $\overline{12341}$ de cada ciclo se encuentren sobre las mismas isócoras. Y esto obliga a que ambos ciclos operan entre temperaturas diferentes. Ya que los estados $\overline{23}$ están sobre la adiabática S_2, y los estados $\overline{41}$ sobre la adiabática S_1, los volúmenes y las temperaturas alta y baja, satisfacen la relación:

$$T_1 = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{1/3} T_2 = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{1/3} T_2.$$

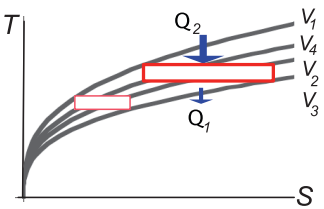


Fig.(6.8) Dos ciclos de Carnot en el espacio (T,S)*, para la radiación electromagnética en equilibrio térmico. Para ambos ciclos los estados* $(1,2,3,4,1)$ *se encuentran sobre los mismos valores de los volúmenes pero a temperaturas diferentes.*

Como $V_2 < V_3$, entonces $T_1 < T_2$. Pero al fijar el valor de los volúmenes en los vértices del rectángulo estamos fijando el valor de $x = V_2/V_3 = V_1/V_4 < 1$. Entonces, dado uno de estos ciclos, la temperatura baja es:

$$T_1 = x^{1/3}T_2,$$

y también podemos escribir la diferencia de temperaturas en términos de x, y es:

$$T_2 - T_1 = \left(1 - x^{1/3}\right) T_2.$$

Lo anterior vale para un ciclo. Ahora colocaremos una colección de ciclos de Carnot de tal manera que la temperatura baja de uno sea la temperatura alta del siguiente, como lo indica la *Fig.*(6.9).

[112] Ver el problema **6.2**.

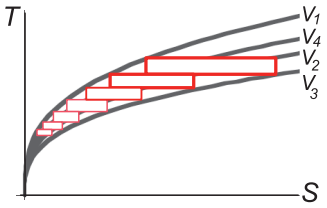


Fig.(6.9) Muchos ciclos de Carnot en el espacio (T, S), para la radiación electromagnética en equilibrio térmico. Todos se encuentran sobre los mismos valores de los volúmenes y a temperaturas cada vez más bajas.

Para establecer la conexión entre los ciclos insertados en las isócoras (V_1, V_2, V_3, V_4) vamos a numerarlos. Así, para el primer ciclo tenemos que la temperatura baja y la alta están relacionadas por la expresión obtenida arriba, y que para el ciclo inicial, el *cero*, la escribimos como:

$$T_1^{(0)} = x^{1/3} T_2^{(0)}.$$

La diferencia de temperaturas asociada al ciclo número *cero*, es:

$$\Delta T(0) = T_2^{(0)} - T_1^{(0)} = \left(1 - x^{1/3}\right) T_2^{(0)}.$$

Además, recordemos que el trabajo total realizado en el ciclo n, es igual a la cantidad total de calor, $W_T(n) = Q_T(n)$ y la eficiencia como función de la localización del ciclo es

$$\eta(n) = \frac{W_T(n)}{Q_2(n)}.$$

Cada vez que pasamos de un ciclo al inmediato inferior, debemos establecer la conexión:

$$T_2^{(n)} = T_1^{(n-1)}.$$

Vemos entonces que la diferencia de temperaturas asociadas al primer ciclo es:

$$\Delta T(1) = T_2^{(1)} - T_1^{(1)} = \left(1 - x^{1/3}\right) T_2^{(1)} = \left(1 - x^{1/3}\right) x^{1/3} T_2^{(0)}.$$

Y en general tenemos que la diferencia de temperaturas alta y baja como función de n,

$$\Delta T(n) = \left(1 - x^{1/3}\right) T_2^{(n)} = \left(1 - x^{1/3}\right) x^{n/3} T_2^{(0)},$$

se hace más y más pequeña cuando crece n, es decir cuando disminuye la temperatura. Lo anterior se indica en la figura $Fig.(6.10a)$.

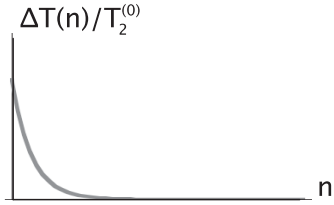


Fig.(6.10a) Aquí vemos como uno de los lados del rectángulo de Carnot, $\Delta T(n)$, tiende a cero con n.

Veamos qué ocurre con la diferencia de entropias $\Delta S(n)$. Ya que las isotermas a temperatura alta y baja, están representadas por los procesos $\overline{12}$ y $\overline{34}$, respectivamente, y conectan a las dos adiabáticas, $S_1^{(0)}$ y $S_2^{(0)}$, podemos obtener que

$$S_1^{(0)} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right) S_2^{(0)} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right) S_2^{(0)}.$$

Donde definimos a $y = V_1/V_2 = V_4/V_3 < 1$, como otro parámetro fijo en un valor, como también está fijo el valor de x. El parámetro y aparece de manera natural al evaluar la diferencia de entropias:

$$\Delta S(0) = (1-y)\, S_2^{(0)}.$$

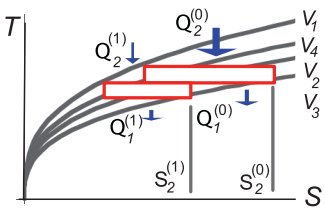


Fig.(6.10b) Con ayuda de esta gráfica calculamos el otro lado del rectángulo, $\Delta S(n)$.

Para establecer la conexión entre las $\Delta S(n)$ sólo requerimos de la conexión entre las entropías altas de cada ciclo. De la $Fig.(6.10a)$ en donde están insertados los ciclos, vemos que para el ciclo $n = 1$, la entropía alta es:

$$S_2^{(1)} = \frac{4}{3} a T_2^{(1)} V_2 = \frac{4}{3} a T_1^{(0)} \frac{V_2}{V_3} V_3 = x S_2^{(0)}.$$

Entonces, la entropía absorbida a temperatura alta por el ciclo n es:

$$\Delta S(n) = (1-y)\, S_2^{(n)},$$

en donde

$$S_2^{(n)} = x^n S_2^{(0)}.$$

Finalmente el valor de la diferencia de entropias es:

$$\Delta S(n) = (1-y)\, x^n S_2^{(0)}.$$

También observamos que, para valores grandes de n —que implica bajas temperaturas— tiende a cero como indica la $Fig.(6.11)$

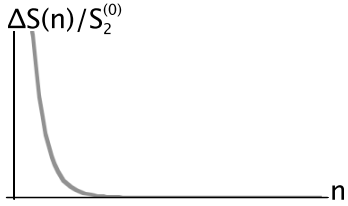


Fig.(6.11) Aquí vemos como otro de los lados del rectángulo de Carnot, $\Delta S(n)$, tiende a cero con n.

Todo está muy bien: a bajas temperaturas tanto $\Delta T(n)$, como $\Delta S(n)$ tienden a cero y, consecuentemente el área del ciclo de Carnot tiende a cero, es decir que $W_T(n) = Q_T(n) \to 0$. Lo anterior debe tener implicaciones en el valor de la eficiencia de cada uno de los ciclos de Carnot insertados en las isócoras. Veamos cuál es el comportamiento de $\eta = \eta(n)$ para valores grandes de n. El área del n-ésimo ciclo de Carnot es $Q_T(n) = \Delta T(n)\Delta S(n)$ y para calcular la eficiencia $\eta(n)$ es necesario reconocer que:

$$Q_2(n) = T_2^{(n)} \Delta S(n),$$

cuyo comportamiento se indica en la $Fig.(6.12)$.

Así que la eficiencia es:

$$\eta(n) = \frac{W_T(n)}{Q_2(n)} = \frac{Q_T(n)}{Q_2(n)} = \frac{\Delta T(n)}{T_2^{(n)}} = \left(1 - x^{1/3}\right),$$

independiente de n, dependiente sólo de los valores de los volúmenes que fijamos. Esto significa que cada uno de los ciclos insertados en las isócoras tiene la misma eficiencia, diferente de cero,

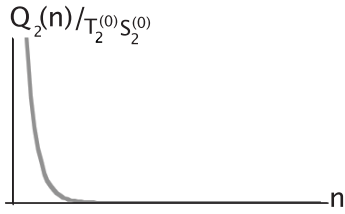


Fig.(6.12) La $Q_2(n)$, que entra a temperatura alta, tiende a cero con n.

aunque el área del n-ésimo rectángulo, $Q_T(n)$, y el área bajo el proceso isotérmico a temperatura alta, $Q_2(n)$, tiendan a cero. Ambas cantidades tienden a cero de la misma manera, así que la razón es una constante, dependiente sólo de una razón de volúmenes que está fija, que no cambia:

$$\eta(n) = \left(1 - x^{1/3}\right).$$

Vemos también que con cada uno de los ciclos que se indican en la $Fig.(6.9)$, podemos construir una colección de escalones, n-escalones que nos llevan en la dirección del cero absoluto, pero que no podremos alcanzar. Un proceso isotérmico seguido de un proceso adiabático es uno de los escalones, y hay una infinidad de ellos.

Ahora veamos otra alternativa. Consideremos inicialmente que $\Delta S = S_2 - S_1$ está fijo en algún valor diferente de cero, para después hacer que ΔS sea cada vez más y más pequeño. Podemos también fijar la temperatura alta, es decir la localzación del proceso isotérmico $\overline{12}$, y desplazar en la dirección de volúmenes grandes al proceso isotérmico a temperatura baja, $\overline{34}$, de forma que podamos bajar la temperatura, como indica la *Fig.(6.13)*.

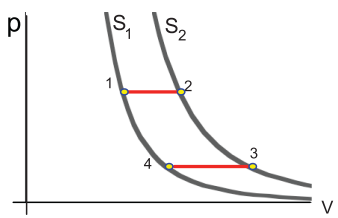


Fig.(6.13) Desplazar únicamente los estados $\overline{34}$ a la derecha, para que la temperatura baja, T_1, se acerque a cero, no es suficiente.

Ya que para la radiación las isotermas son horizontales y dada

la forma de las adiabáticas, $p \sim 1/V^{4/3}$, al colocar la isoterma baja en la región de grandes valores del volumen, necesariamente T_1 disminuye, pero nunca podrá llegar a cero debido al comportamiento de la adiabática, ya que sólo tienden a hacerse horizontales. De manera que al fijar $\Delta S \neq 0$ no tenemos acceso al cero absoluto, lo único que lograremos es que el ciclo se estire.

Hagamos ahora que ΔS sea cada vez más pequeña y que además la temperatura baja $T_1 \to 0$, entonces el ciclo podrá ser muy estrecho y su área tenderá cero. Y como antes, para calcular la eficiencia es necesario comparar esta pequeña área, $W_T = Q_T$, que tiende a cero, con la entrada de calor a temperatura alta, Q_2, que también tiende a cero. Eso puede verse más claramente en el espacio (S, T), como se indica en la *Fig.(6.14)*

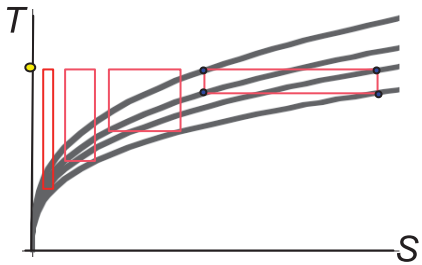


Fig.(6.14) Fijar la temperatura alta T_2 y bajar la temperatura de los estados $\overline{34}$, es decir, de la temperatura baja, T_1, para que se acerque a cero, implica que $\Delta S \to 0$.

Es decir que, realmente sólo es posible hacer una representación gráfica asintótica, de la manera como podemos aproximarnos al cero, y la mejor manera de apreciarlo es mediante los escalones generados por una expansión adiabática que implica una disminución en la temperatura $\Delta T < 0$, seguido de un proceso de compresión isotérmica que implica una disminución en la entropía $\Delta S < 0$. A cada paso los escalones son más pequeños.

Veremos ahora que esto no ocurre con un gas ideal:

La entropía de un gas ideal como función de (T, V, N), está dada por la ecuación (3.20):

$$S(T, V, N) = S_0 + C_V ln \left\{ \frac{T}{T_0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma - 1} \right\}, \tag{3.20}$$

en donde la diferencia de entropías respecto de un estado de refer-

encia S_0, es:

$$\Delta S = S(T,V,N) - S_0 = C_V ln\left\{\frac{T}{T_0}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1}\right\};$$

de donde podemos expresar a $T = T(S,V,N)$:

$$T = T_0\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1} exp\left\{\frac{\Delta S}{C_V}\right\}.$$

Para empezar tenemos que recordar que este gas ideal es de capacidades térmicas constantes, es decir que las capacidades térmicas son independientes de la temperatura. Y sabemos que deben ser tales que $\gamma = C_p/C_V > 1$. Entonces la estructura de $T = T(S,V,N)$, tomando al valor de referencia (T_0, V_0, S_0), es como se indica en la $Fig.(6.15)$.

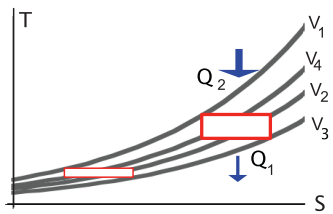
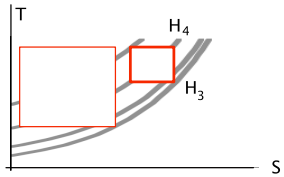


Fig.(6.15) Isócoras del gas ideal, sobre las que podemos insertar varios ciclos de Carnot.

Ahí se han insertado un par de ciclos de Carnot entre las isócoras: $V_1 < V_4 < V_2 < V_3$, tal como se hizo con la radiación térmica, pero no funciona igual. Veamos por qué. De la *Fig.(6.15)*, vemos que las isócoras no convergen al origen, y S tiende a cero a diferentes temperaturas, dependiendo del valor de la isócora. La diferencia de temperaturas $\Delta T = T_2 - T_1$ no tiende a cero, y tampoco la temperatura baja T_1 pude tomar el valor cero. Finalmente el valor ΔS —uno de los lados del rectángulo con que se construye el ciclo de Carnot— tampoco tiende a cero. De manera que si construimos una colección de ciclos de Carnot, insertados entre las isócoras, no tendremos una serie infinta en dirección al origen, pues rápidamente llegaremos al valor $S = 0$, pero para cualquier valor de T. Todavía podemos suponer que este gas ideal es de capacidades térmicas muy pequeñas, $C_V \to 0$, pero ocurre que tiene que satisfacer que $C_p = C_V + nR$, que obliga a que en el límite $C_p = nR$, que tampoco



Aquí tenemos curvas de campo magnético constante sobre las que podemos insertar varios ciclos de Carnot; el paramagneto ideal no cumple con la tercera ley.

cumple la tercera ley, pues debe tender a cero. Finalmente, como consecuencia de todo lo anterior, no aplica la *inalcanzabilidad* del cero.

Veremos que también ocurre lo mismo para el paramagneto ideal, cuya ecuación de estado está dada por:

$$S = S(T, M, N) = S_0 + C_M ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{1}{2C}\left(M^2 - M_0^2\right), \tag{3.35}$$

en términos de la magnetización. Empleando la ecuación de Curie, $M = (C/T)H$, podemos expresar a la entropía en términos del campo aplicado, y resulta:

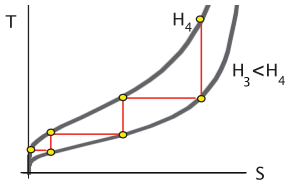
$$S = S(T, H, N) = S_0 + C_M ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{C}{2}\left(\frac{H^2}{T^2} - \frac{H_0^2}{T_0^2}\right),$$

en donde N es el número de impurezas magnéticas en el sólido que las contiene.

Para obtener la gráfica primero se graficó $S = S(T, H, N)$ y después se invirtió. Ahí podemos observar que los ciclos de Carnot insertados se comportan como en el caso del gas ideal clásico, pues no cumplen con la tercera ley.

Podemos graficar la información téorica obtenida de la *mecánica estadística cuántica* que resultó de considerar una colección de momentos magnéticos con sólo dos posibles proyecciones: paralela $\uparrow$ o antiparalela $\downarrow$ al campo H aplicado. Se graficó inicialmente la entropía de este sistema y posteriormente se hizo la inversión para obtener la figura sobre la que se aprecia la disminución en ΔS y en ΔT, al aproximarse al cero.

Ésta muestra un comportamiento consistente con la tercera ley, la rapidez con la que $\Delta S \to 0$ es muy alta.



Aquí tenemos curvas de campo magnético constante sobre las que podemos insertar la serie de procesos isotérmico-adiabático. Este es el proceso de enfriamiento de desmagnetización adiabática de Debye-Giauque.

Problemas

6.1. Muestre en general, que la pendiente de las adiabáticas es mayor que la pendiente de las isotermas.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T ,$$

en donde

$$\gamma = \frac{C_p(T,p)}{C_V(T,V)}.$$

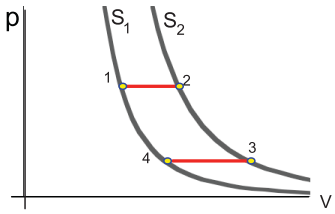
Un caso particular de este resultado se aplicó al gas ideal en los procesos politrópicos que nos llevaron a especificar el ciclo de Carnot y de ahí resultó que ambas pendientes están conectadas a través de la γ del gas ideal que es constante, independiente de la temperatura. Con esto visualice que el gas ideal no cumple con la tercera ley.

Muestre que, en general, la pendiente de la adiabática es igual a la pendiente de la isoterma en el cero absoluto y si ambas coinciden en un punto entonces coinciden en todos.

6.2. Sabemos que la energía interna de la radiación electromagnética en equilibrio térmico en una cavidad de volumen V, es $U = aVT^4$.
i) Determine la capacidad térmica a volumen constante y muestre que satisface el comportamiento obligado por la tercera ley. Este comportamiento es totalmente análogo a la capacidad térmica de un sólido cristalino a bajas temperaturas. Las vibraciones del sólido a bajas temperaturas están cuantizadas; a estas excitaciones se les llama *fonones*.
ii) Determine la entropía $S = S(T,V)$ de tal manera que

$$S(T=0) = 0$$

y muestre que el resultado corresponde con las gráficas que aparecen en la $Fig.(6.8)$.



Problema **6.3**.

6.3. Construya la serie de ciclos de Carnot, en el espacio termodinámico (V, p), para la radiación en equilibrio térmico que inicia con el ciclo en el espacio termodinámico (V, p), que se indica en la figura asociada a este problema. La construcción debe ser tal que todos los ciclos se ajusten a los volúmenes indicados y de manera que sus temperaturas sean cada vez más bajas. Complemente la gráfica anterior con la serie consecutiva de ciclos.

La sabiduría perfecta no se planea.
Sosan.

Capítulo siete
Formulación gibbsiana

One of the principal objects of theoretical research in any department of knowledge is to find the point of view from which the subject appears in it greatest simplicity.

J. W. Gibbs

Los trabajos de Josiah Willard Gibbs introducen un punto de vista fundamental, geométrico, con el cual es posible situar a la termodinámica en el marco de la fisica teórica. Gibbs nos dice: es necesario conocer, o construir, una superficie de donde se derive todo el comportamiento termodinámico. La formulación de Gibbs no introduce leyes adicionales, consiste únicamente en la adopción de un punto de vista simple que se reduce a una lectura diferente de las leyes. Lo anterior presupone la existencia de una función, la ecuación fundamental, que contiene toda la información termodinámica. La adopción de este esquema resultó, porque ocurre de una manera similar con la función lagrangiana en la mecánica de Lagrange. Sabemos que en la Mecánica Analítica, la integral en el tiempo de la lagrangiana es la Acción, la cual está sujeta a un principio extremal llamado el **principio de Acción mínima**. *En 1834, William Rowlan Hamilton,*[113] *propuso el ahora conocido como el* **principio de Hamilton**, *que es otra forma equivalente de describir al sistema mecánico. La formulación de Hamilton es también, fundamental, elegante y bella e implica las ecuaciones de movimiento, los principios de invarianza, las condiciones de equilibrio y estabilidad, etc. Y como la formulación de Lagrange, la de Hamilton, ha podido ser sometida a generalizaciones. Gibbs trató de dar una estructura similar a la termodinámica; y al igual que en la mecánica, donde se observa que toda la información del sistema se encuentra en el lagrangiano, hamiltoniano o routhiano —funciones conectadas a través de transformaciones de Legendre, que permiten la adecuada elección de las variables independientes— también tenemos en la termodinámica a varios potenciales termodinámicos, funciones de aquellas variables que el experimental elijió como*

[113] Que se encontraba en: The Trinity College de Dublin.

independientes, conectados por las transformaciones de Legendre. En este breve resumen del capítulo es necesario mencionar también que el principio fundamental —que será el postulado II— genera las condiciones de equilibrio y estabilidad; simples, bellas y poderosas condiciones que obligan a un comportamiento específico entre las partes de un sistema compuesto y que también obligan a un comportamiento termodinámico intrínseco a los sistemas, a través de las propiedades termodinámicas: las funciones de respuesta térmica.

§42. Variables independientes

Por razones de simplicidad consideremos un sistema hidrostático con un número fijo de partículas. En §30. vimos que un sistema simple de dos grados de libertad, T y V,por ejemplo, satisface la ecuación (4.33) para procesos cuasiestáticos reversibles

$$\delta Q = TdS = dU(T,V,N) + p(T,V,N)dV \tag{4.33}$$

con el número N de partículas fijo. En esa sección vimos también que es necesario el conocimiento de las dos ecuaciones de estado: la ecuación de estado térmica $p = p(T,V,N)$ y la calórica $U = U(T,V,N)$, para conocer a la entropía $S = S(T,V,N)$ por integración de (4.33). Esto no es satisfactorio sobre todo porque, como se mostró en §30., ambas ecuaciones de estado no son independientes. Entonces, debe existir una descripción más conveniente, o sea, debe existir una función que contenga toda la información y en una dependencia tal que se exhiba claramente su carácter fundamental. Eso se consigue de la misma ecuación (4.33) pero modificada ligeramente en su forma, aunque drásticamente en su visualización, a saber:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV. \tag{7.1}$$

La ecuación (7.1) nos permite considerar a la entropía como una función $S = S(U,V,N)$, dependiente de la energía y del volumen. Por ello, un cambio infinitesimal en las variables U y V implicará un cambio infinitesimal en la entropía dado por (7.1). A la ecuación (7.1) se le conoce como la ecuación de Gibbs en la representación de la entropía, rep-S. Pero de (7.1) también es posible obtener otra expresión totalmente equivalente:

$$dU = TdS - pdV, \tag{7.2}$$

que podemos leer también como: toda la información termodinámica se encuentra en una función $U = U(S,V,N)$, cuyos cambios infinitesimales están dados por (7.2). A la ecuación (7.2) se le conoce

como la ecuación de Gibbs en la representación de la energía; y esto lo denotaremos por: rep-U. Antes de proceder formalmente a la presentación de la formulación gibbsiana de la termodinámica veamos algunas ventajas de este nuevo enfoque en la rep-U.

Existe la *ecuación fundamental* en la rep-U,

$$U = U(S, V, N), \tag{7.3}$$

tal que contiene toda la información termodinámica del sistema.

Entonces, un cambio infinitesimal realizado sobre esa superficie está dado por

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV. \tag{7.4}$$

Identificando coeficientes entre las ecuaciones (7.2) y (7.4) tenemos que

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T(S, V, N), \tag{7.5}$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = p(S, V, N), \tag{7.6}$$

que son lo que ahora llamaremos las *ecuaciones de estado* en la rep-U. Es claro que en esta representación la temperatura y la presión resultan funciones de las dos típicas variables en la rep-U, que son S y V, puesto que se han derivado de la ecuación fundamental en la rep-U. Diremos que las ecuaciones (7.5) y (7.6) son las definiciones termodinámicas de la temperatura y de la presión. No son definiciones operacionales como son las que el experimental desea. Es claro que el comportamiento de T y p dependerá de la forma de la superficie $U(S, V, N)$.

• *Ahora podemos preguntarnos: ¿cuál es la diferencia entre la ecuación fundamental en la rep-U, dada por $U = U(S, V, N)$ y la ecuación de estado calórica $U = U(T, V, N)$?*

De la definición termodinámica de T, dada por (7.5), vemos que la ecuación de estado calórica

$$U = U(T, V, N) = U\left(\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, V, N\right); \tag{7.7}$$

es una ecuación diferencial, y consecuentemente tiene menos información que la misma ecuación fundamental $U = U(S, V, N)$.

Hemos dicho que $U(S, V, N)$ tiene toda la información termodinámica del sistema, entonces, es natural esperar que los estados de equilibrio del sistema sujeto a las condiciones que el experimental elija para constreñirlo, correspondan a los mínimos de la ecuación fundamental. Esto lo veremos en detalle en §46., pero sabemos que estos estados, asociados al mínimo, deberán tener que ver con el

valor de las segundas derivadas de $U(S,V,N)$. Por ejemplo, la segunda derivada con respecto de la entropía, a volumen fijo

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{T}{T(\partial S/\partial T)_{V,N}} = \frac{T}{C_{V,N}} \tag{7.8}$$

establece una relación con la capacidad térmica a volumen constante. De la ecuación (7.8) se tiene que

$$C_{V,N} = \frac{T}{\partial^2 U/\partial S^2},$$

vemos que si medimos la capacidad térmica podremos decir algo acerca de la curvatura de la superficie. También podemos hacer proposiciones físicas que impliquen una curvatura y esto derivará en un comportamiento térmico específico.

Es claro que nos faltan otras segundas derivadas pero la que se ha mencionado aquí ha sido sólo para ilustrar la clase de resultados que se obtienen con el punto de vista de Gibbs.

La discusión previa se realizó en la rep-U sólo por razones de simplicidad, sin embargo, la formulación de la termodinámica en términos de postulados se hará en la representación de la entropía y para un sistema compuesto, en cuyo interior podrán existir constricciones cuyo relajamiento implicará la generación de procesos espontáneos, que una vez iniciados están fuera de control del experimental y para los cuales la entropía aumenta.

§43. Postulados

La termodinámica gibbsiana, a la manera de Laszlo Tisza, o de H.B. Callen descansa en los siguientes cuatro postulados.

Postulado I. Existen estados de equilibrio que se determinan completamente al establecer los valores de la energía interna, del volumen y de la composición química del sistema. Esto es, las variables independientes son $U, V, N_1, N_2, N_3, ..., N_n$, si hay n especies químicas, y todas ellas son variables extensivas.

Este postulado hace explícita la elección de las variables independientes, esa elección corresponde a lo que hemos llamado representación de la entropía. Además establece que existen estados de equilibrio y que no dependen de la historia del sistema.

Postulado II. Existe una función S de las variables extensivas de un *sistema compuesto*, seguramente sometido a constricciones internas, definida para todos los estados de equilibrio. A esta función la llamaremos *entropía* y tiene la siguiente propiedad: los valores de

las variables extensivas en ausencia de constricciones internas son aquellos valores que *maximizan* a la entropía.

Este postulado establece que al eliminar una o varias constricciones internas el estado final de equilibrio corresponde a un estado con una entropía mayor a la inicial. Cuando se han eliminado todas las constricciones internas, el valor de la entropía corresponde al valor máximo posible, consistente con las condiciones de aislamiento del sistema compuesto. Con este postulado obtendremos las condiciones de equilibrio y estabilidad en §46. Este postulado será modificado después para incluir las fluctuaciones térmicas y nos permitirá predecir la función de distribución de las fluctuaciones alrededor de equilibrio.

Postulado III. La entropía de un sistema compuesto es aditiva en los subsistemas constituyentes. La entropía es contínua, diferenciable y es una función monótona creciente de la energía.

Este postulado establece condiciones generales y sus implicaciones serán importantes y poderosas. Por ejemplo, de la aditividad se sigue la *ecuación de Euler* que permite construir la ecuación fundamental; y el que la entropía sea una función monótona creciente de la energía implica que la temperatura para sistemas ordinarios sólo puede ser positiva. Sin embargo esta condición puede omitirse para aquellos sistemas que llamaremos no ordinarios, caracterizados por tener una energía acotada, como ocurre en sistemas magnéticos y para los cuales es posible definir una temperatura negativa.

Postulado IV. La entropía de cualquier sistema es cero en el estado para el cual

$$(\partial U/\partial S)_{V,N_1,\ldots} = 0.$$

Este postulado tiene que ver con el comportamiento universal de la entropía a bajas temperaturas, la tercera ley de la termodinámica.

§44. Ecuación de Euler

El postulado **I** permite caracterizar los estados de equilibrio del sistema al fijar los valores de las variables extensivas

$$(U, V, N_1, N_2, ..., N_n).$$

El postulado **II** al suponer que existe la ecuación fundamental

$$S = S(U, V, N_1, N_2, ..., N_n),$$

que puede verse como una superficie diferenciable, y que posee toda la información termodinámica del sistema, nos da la posibilidad de

extaer la información al producir cambios infinitesimales en las variables independientes. Esto es, el cambio infinitesimal en la entropía

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_1,...,N_n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N_1,...,N_n} dV + \\ + \sum_j^n \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{U,V,N_1,..,N_{i\neq j},,N_n} dN_j \qquad (7.9a)$$

deberá identificarse con el cambio infinitesimal en la entropía que está dada por la ecuación de Gibbs

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_j^n \frac{\mu_j}{T}dN_j. \qquad (7.9b)$$

Entonces, de los coeficientes de cada expresión, obtendremos las ecuaciones de estado en la rep-S, que son

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_1,...,N_n}, \qquad (7.10)$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N_1,...,N_n}, \qquad (7.11)$$

$$\frac{\mu_j}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{U,V,N_1,..,N_{i\neq j},,N_n}, \ j = 1, ..., n; \qquad (7.12)$$

todas son funciones de $(U, V, N_1, ..., N_n)$. De manera que las primeras derivadas de la ecuación fundamental, con respecto a cada una de las variables $(U, V, N_1, ..., N_n)$, nos proporcionan los valores de sus variables intensivas asociadas en la rep-S, que son

$$(1/T, p/T, \mu_1/T, ..., \mu_n/T).$$

Si conocemos la superficie $S = S(U, V, N_1, ..., N_n)$, entonces cualquier arruga, doblez o deformación implicará un comportamiento termodinámico específico; así que, al deslizar un plano tangente a la superficie podremos observar varias cosas.

Por ejemplo, parafraseando a Gibbs:

...si el plano tangente lo movemos de tal manera que la única variable que cambia es U, conforme al tercer postulado, la superficie debe ser tal que $1/T$ sea siempre positiva. También podrá ocurrir que el plano sea tangente a la superficie en más de un punto, esto significa que tendremos, al menos, dos regiones diferentes en la superficie correspondientes a estados diferentes, pero que pueden encontrarse en equilibrio térmico a la misma temperatura; tal como ocurre cuando el líquido y el vapor coexisten a la misma temperatura y presión. Así que, la superficie podrá

tener regiones asociadas a varias fases y podremos obtener información acerca de cuándo pueden coexistir.

Y también hemos señalado que las segundas derivadas o la curvatura de la superficie están relacionadas con las capacidades térmicas o los módulos de elasticidad termodinámico, de manera que: *disponer de una ecuación fundamental significa tener toda la información termodinámica del sistema*, pero ¿cómo construirla? Es claro que requerimos de información experimental y la construcción la ejemplificaremos con varios casos, entre ellos el gas ideal, como siempre. Y para ello necesitamos tener toda la estructura de la termodinámica y aún nos falta obtener más implicaciones de los postulados. Veremos que la *ecuación de Euler* que se deriva del postulado III nos permitirá construir la ecuación fundamental. Sin embargo hay otro método para construir la ecuación fundamental que es el de la *mecánica estadística*, que la construye directamente de un modelo microscópico.

Veamos algunas otras consecuencias del postulado III.

Si la entropía de un sistema compuesto es aditiva en los subsistemas constituyentes tenemos que

$$S = \sum_{\alpha}^{\lambda} S^{(\alpha)}, \tag{7.13}$$

en donde S es la entropía del sistema compuesto y $S^{(\alpha)}$ es la entropía de una de sus partes

$$S^{(\alpha)} = S(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, ..., N_n^{(\alpha)}),$$

que en general consta de n espacies químicas. En lo que sigue podemos suponer, por simplicidad, que tenemos sólo una especie química y que los subsistemas son físicamente similares entre sí, esto significa que son descritos por variables del mismo tipo y que además son idénticos. Entonces la ecuación fundamental en la rep-S para el sistema global es:

$$S = S(U, V, N).$$

Y al dividir al sistema global en λ subsistemas, α, todos ellos idénticos, la entropía es

$$S(\lambda U^{(\alpha)}, \lambda V^{(\alpha)}, \lambda N^{(\alpha)}) = \lambda S(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N^{(\alpha)}). \tag{7.14}$$

La última igualdad puede reescribirse de manera que se omita el superíndice (α)

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N). \tag{7.15}$$

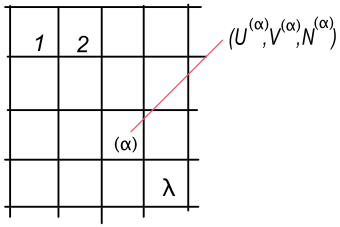


Fig.(7.1) Un sistema homogéneo es dividido en λ-celdas. Cada una tiene una energía, un volumen y un número de partículas $(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N^{(\alpha)})$, respectivamente.

Esta expresión indica que la ecuación fundamental es una función homogénea de primer orden, según Euler. Una consecuencia de esto es que las ecuaciones de estado son funciones homogéneas de orden cero. Por ejemplo, en la rep-S, una de las ecuación de estado es

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S(\lambda U, \lambda V, \lambda N)}{\partial \lambda U}\right)_{\lambda V, \lambda N} = \left(\frac{\partial \lambda S}{\partial \lambda U}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N},$$

que implica que $1/T$ es una función homogénea de orden cero. O sea que la temperatura no cambia si el sistema se escala en sus variables extensivas. Lo mismo ocurre para las demás ecuaciones de estado en la rep-S, p/T y μ/T.

El que la ecuación fundamental $S = S(U, V, N)$ sea una función homogénea de primer orden descansa en el hecho de que no hay competencia entre las variables volumétricas y las variables asociadas a la superficie que confina al sistema, por eso es aditiva. Hay situaciones en las que sí ocurre esta competencia, como es el caso de la condensación de un vapor, la formación de gotas en equilibrio con su vapor, o también en el caso de sistemas magnéticos en donde existen dominios magnéticos con diferentes orientaciones. Estos ejemplos corresponden a situaciones en donde los sistemas no son homogéneos espacialmente. La formación de superficies como la que encierra al líquido o las paredes magnéticas entre los dominios juegan un papel importante en la descripción termodinámica, que se deja de lado al estudiar sistemas homogéneos.

Regresemos a la ecuación (7.15) y en la *Fig.(7.1)* vemos que el parámetro λ es mayor que la unidad ya que el número de partículas del sistema global es igual al número de celdas por el número de partículas en la celda (α), $N = \lambda N^{(\alpha)}$. Sin embargo, pudimos haber empezado con un sistema de cierto tamaño y a continuación reducirlo implicando con ello que λ es menor que la unidad. Así que, entonces, λ escala al sistema y puede ser cualquier número. Por

ejemplo, si $\lambda = 1/N$, la ecuación (7.15) resulta

$$S(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N}{N}) = \frac{1}{N} S(U, V, N),$$

o sea,

$$S(u, v, 1) \equiv s(u, v) = \frac{1}{N} S(U, V, N),$$

en donde u es la energía interna por partícula, v el volumen por partícula y $s(u, v)$ la entropía por partícula.

El hecho de que la entropía sea una función homogénea de primer orden, se expresa en la validez de la ecuación (7.15) y ésta tiene consecuencias fundamentales en la estructura de la termodinámica, pues nos permitirá obtener la *ecuación de Euler*, que no es otra cosa más que la ecuación fundamental. Sin embargo en la ecuación de Euler se hace explícito el procedimiento para conocerla funcionalmente con la introducción adecuada de la información experimental. Para obtener la ecuación de Euler consideremos al parámetro λ como una variable más, así que la derivada de la ecuación (7.15) con respecto de λ, es

$$\frac{d\lambda S(U, V, N)}{d\lambda} = S(U, V, N).$$

Con ayuda de la regla de la cadena, el lado izquierdo es

$$= \left(\frac{d\lambda U}{d\lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda U} + \frac{d\lambda V}{d\lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda V} + \frac{d\lambda N}{d\lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda N} \right) S(\lambda U, \lambda V, \lambda N)$$

$$= \left(U \frac{\partial}{\partial \lambda U} + V \frac{\partial}{\partial \lambda V} + N \frac{\partial}{\partial \lambda N} \right) S(\lambda U, \lambda V, \lambda N).$$

Finalmente podemos reconocer a las ecuaciones de estado, recordando que éstas en la rep-S, son funciones homogéneas de orden cero, y la expresión anterior es ahora

$$S(U, V, N) = \left(\frac{1}{T} \right) U + \left(\frac{p}{T} \right) V - \left(\frac{\mu}{T} \right) N, \tag{7.16}$$

que es la ecuación de Euler en la rep-S. Recordemos que las variables independientes en la rep-S son (U, V, N) por ello las ecuaciones de estado $(1/T, p/T, \mu/T)$ que aparecen en la ecuación de Euler deben ser funciones de U, V y N. Si disponemos de esa información debemos introducirla en la ecuación (7.16) y obtendremos finalmente la ecuación fundamental. Posteriormente ilustraremos con un ejemplo pero aún necesitamos apreciar otros aspectos generados por la misma ecuación de Euler, si obtenemos su diferencial

$$dS = \left(\frac{1}{T} \right) dU + \left(\frac{p}{T} \right) dV - \left(\frac{\mu}{T} \right) dN + U d(\frac{1}{T}) + V d(\frac{p}{T}) - N d(\frac{\mu}{T}). \tag{7.17}$$

Pero la ecuación de Gibbs en la rep-S, dada por (7.9b), y en el caso de una sola componente química es

$$dS = \left(\frac{1}{T}\right) dU + \left(\frac{p}{T}\right) dV - \left(\frac{\mu}{T}\right) dN, \tag{7.9b}$$

al introducirla en (7.17) implica

$$0 = Ud(\frac{1}{T}) + Vd(\frac{p}{T}) - Nd(\frac{\mu}{T}) \tag{7.18}$$

que es la *ecuación de Gibbs-Duhem* la cual nos dice que los cambios en las variables intensivas en la rep-S no son independientes. Si conocemos dos de ellas, la tercera está determinada por integración, hasta una constante.

En la rep-S las ecuaciones básicas son:
i) La ecuación fundamental

$$S = S(U, V, N)$$

ii) La ecuación de Gibbs

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

iii) La ecuación de Euler

$$S(U, V, N) = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N$$

iv) La ecuación de Gibbs-Duhem

$$0 = Ud(\frac{1}{T}) + Vd(\frac{p}{T}) - Nd(\frac{\mu}{T})$$

En la rep-U las ecuaciones básicas son:
i) la ecuación fundamental

$$U = U(S, V, N)$$

ii) La ecuación de Gibbs

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

iii) La ecuación de Euler

$$U(S, V, N) = TS - pV + \mu N$$

iv) La ecuación de Gibbs-Duhem

$$0 = SdT - Vdp + Nd\mu$$

Ejemplo

De la información experimental para el gas ideal de capacidades térmicas constantes es posible construir la ecuación fundamental. Recordemos que la vieja información termodinámica, en términos de las ecuaciones de estado térmica y calórica, es:

$$p = \frac{NkT}{V}, \qquad U = U_0 + C_V T.$$

Pero ahora la rep-U o la rep-S sugiere la forma en la que esta información experimental debe escribirse: en la rep-U las variables independientes son (S, V, N), pero la anterior información experimental no incluye a la S, así que la rep-U no sólo no es conveniente sino que no es posible. En cambio, en la rep-S las variables independientes son (U, V, N), y sabemos que las ecuaciones de estado $(1/T, p/T, \mu/T)$ deben ser funciones de ellas. Vemos que la vieja información experimental contenida en la ecuación calórica se puede reescribir como

$$\frac{1}{T} = \frac{C_V}{(U - U_0)} = \frac{Nc_v}{(U - U_0)}$$

y la vieja ecuación térmica

$$\frac{p}{T} = \frac{Nk}{V} = \frac{k}{v}.$$

Si el gas ideal es monoatómico, la capacidad térmica, por partícula, a volumen constante es $c_v = 3k/2$, y si también por simplicidad, hacemos $U_0 = 0$ las ecuaciones de estado de este gas ideal en la rep-S son

$$\frac{1}{T} = \frac{3k}{2u}, \qquad \frac{p}{T} = \frac{k}{v}.$$

Como estas ecuaciones son las ecuaciones de estado en la rep-S, podemos sustituirlas en la correspondiente ecuación de Euler

$$S(U, V, N) = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N = N(\frac{1}{T}u + \frac{p}{T}v - \frac{\mu}{T}),$$

y la entropía por partícula es

$$s(u, v) = \frac{1}{T}u + \frac{p}{T}v - \frac{\mu}{T} = \frac{3k}{2} + k - \frac{\mu}{T}.$$

Pero hasta ahora hemos empleado sólo dos ecuaciones de estado, la tercera μ/T no la conocemos y por ello emplearemos la ecuación de Gibbs-Duhem

$$d(\frac{\mu}{T}) = ud(\frac{1}{T}) + vd(\frac{p}{T}) = (\frac{3k}{2})ud\frac{1}{u} + kvd\frac{1}{v}$$

cuya integral entre un estado de referencia, denotado con subíndice cero y otro estado arbitrario es

$$\left(\frac{\mu}{T}\right) = \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 - (\frac{3k}{2})\ln(\frac{u}{u_0}) - k\ln(\frac{v}{v_0})$$

$$\left(\frac{\mu}{T}\right) = \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 - k\ln\left\{\left(\frac{u}{u_0}\right)^{3/2}\left(\frac{v}{v_0}\right)\right\}. \tag{7.19}$$

Sustituyendo el potencial químico en la ecuación de Euler (7.18), obtenemos que la entropía por partícula es

$$s(u,v) = \frac{5k}{2} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 + k\ln\left\{\left(\frac{u}{u_0}\right)^{3/2}\left(\frac{v}{v_0}\right)\right\},$$

que en términos de variables extensivas resulta

$$S(U,V,N) = N\frac{S_0}{N_0} + Nk\ln\left\{\left(\frac{U}{U_0}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N}\right)^{5/2}\right\}, \tag{7.20}$$

en donde $s = S/N$, $u = U/N$, $u_0 = U_0/N_0$, etc. y la entropía en el estado de referencia es $S_0 = 5N_0k/2 - N_0(\mu/T)_0$. La ecuación (7.20) es la ecuación fundamental de un gas ideal en la rep-S y es una función monótona creciente en la energía, y además, homogénea de primer orden en sus variables.

Como es de esperar, se encuentra en términos de las variables (U,V,N), asociadas a la rep-S, pues fue en términos de esas variables que teniamos la información experimental, y es hasta ahora que podemos obtener la ecuación fundamental del gas ideal pero en la rep-U. De (7.20) podemos obtener la $U(S,V,N)$ que resulta

$$U(S,V,N) = U_0\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{5/3}\exp\left\{\frac{(S - NS_0/N_0)}{3Nk/2}\right\}. \tag{7.21}$$

Ejemplo

Hagamos un cálculo que es posible hacer fácilmente, si nos mantenemos en el contexto de la mecánica clásica. Supongamos que en una caja tenemos N partículas puntiformes que no interaccionan. La caja está aislada de manera que su energía se encuentra en el intervalo entre E y $E + \delta E$, donde $\delta E << E$ y el volumen V también está fijo. El sistema desde un punto de vista termodinámico se encuentra fijo en un estado termodinámico, éste es el macroestado. Tampoco hay constricciones internas en el interior que permitan iniciar procesos para cambiar el estado termodinámico del sistema. Ahora nos podemos preguntar desde el punto de vista mecánico ¿cuántos posibles microestados hay, consistentes con un macroestado dado?

Sean las microvariables $\mathbf{q}_i(t)$, que determinan la posición de la partícula i y $\mathbf{p}_i(t)$, su momento lineal, en el interior de la caja . Entonces diremos que un microestado consiste en la especificación simultánea de todas las posiciones y momentos

de las partículas; esto es la especificación de $(\mathbf{q}_1(t), \mathbf{q}_2(t), ..\mathbf{q}_N(t); \mathbf{p}_1(t), \mathbf{p}_2(t), ...\mathbf{p}_N(t))$, *que son en total* $2Nd$ *números si* d *es la dimensión del espacio en donde está inmersa la caja. Pero como esto causa los mismos problemas divergentes, que la especificación del número de puntos entre dos puntos a lo largo de una linea de longitud finita* L, *entonces definiremos una celda de un cierto tamaño y contaremos cuántas celdas hay. La celda está dada por el producto* $\delta q_i \delta p_i = h_0$. *Definamos el volumen fase* $\Gamma(E, V, N; \delta E)$ *accesible al sistema microscópico como*

$$\Gamma(E, V, N; \delta E) =$$

$$= \int\int ... \int_V d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 ... d\mathbf{q}_N \int\int ... \int_{(E, E+\delta E)} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 ... d\mathbf{p}_N.$$

Si dividimos a este volumen fase accesible al sistema aislado por el volumen de la celda h_0 *elevado a la* $3N$, *obtendremos el número de microestados:*

$$\mathbf{N} = \frac{\Gamma(E, V, N; \delta E)}{h_0^{3N}},$$

como si fueran las $\mathbf{N}$ *caras de un dado. Todos estos* $\mathbf{N}$ *microestados son visitados en el curso del tiempo; aunque macroscópicamente, el estado está fijo, el sistema puede encontrarse en cualquiera de ellos con igual probabilidad. La discusión de este punto de vista es del terreno de la mecánica estadística.*

Dado que este sistema microscópico es el típico gas ideal, es de interés conocer $\mathbf{N}$. *Para evaluar las integrales en* Γ *debemos ver, en primer lugar, que las integrales en la posición de las partículas contribuye en* V^N, *puesto que son partículas puntiformes y no están acopladas. Pero las* $3N$ *integrales en los momentos si están condicionadas, pues los momentos deben satisfacer que la energía total se encuentre en una cáscara de energía, entre*

$$E = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_i^2 / 2m$$

y

$$E + \delta E = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_i^2 / 2m.$$

De hecho en el espacio de momentos lo que tenemos es a una hiperesféra de radio $(2mE)^{1/2}$ *y el volumen correspondiente es*

$$C_{3N} R^{3N},$$

en donde C_{3N} *es una constante que depende de la dimensión* $3N$. *De manera que, omitiendo factores constantes, el número de estados accesibles al sistema es*

$$\mathbf{N} \sim V^N E^{3N/2}.$$

Por otro lado, ya que la entropía es aditiva y el volumen en el espacio fase es multiplicativo, entonces si existe una conexión entre ambos, debe ser a través del logaritmo natural. Supongamos que

$$S = kln\mathbf{N} \sim Nkln(VE^{3/2}),$$

entonces

$$S \sim Nkln(VE^{3/2}),$$

como en la ecuación (7.20).

Ejemplo

Emplearemos la expresión (7.20), que es la entropía del gas ideal, para ilustrar el aspecto más importante del segundo postulado.

Sea un sistema compuesto y aislado que consta de dos compartimentos idénticos que contiene cada uno un gas ideal y sujeto a constricciones internas.

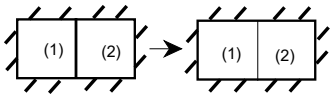


Fig.(7.2) Un sistema compuesto de dos partes se encuentra aislado. Y la pared interna inicialmente aisla ambas partes.

En la *Fig.(7.2)* se indica la existencia de una pared interna que aisla inicialmente a ambos gases. La pared interna es impermeable, rígida y adiabática. Si se elimina el aislamiento adiabático interno podrá iniciarse un proceso espontáneo que implique un aumento en la entropía. Supongamos que a ambos lados el número de partículas es el mismo $N_1 = N_2 = N$ y se mantienen en ese valor por la pared impermeable. También ambos volúmenes son iguales $V_1 = V_2 = V$ y se mantienen en ese valor porque la pared es rígida y no móvil. Sin embargo, al eliminar la constricción interna de aislamiento adiabático puede haber una redistribución de energía entre los subsistemas de tal forma que $U = U_1 + U_2$ =constante, se cumpla siempre, porque el sistema total está aislado. Pero no eliminaremos esa constricción sino que veremos qué ocurre con la entropía del sistema compuesto $S = S_1 + S_2$. Usando la ecuación (7.20) tenemos

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$$

$$S = S_1(U_1, V, N) + S_2(U_2, V, N). \tag{7.22}$$

Ya que los volúmenes y el número de partículas a ambos lados los hemos supuesto iguales, graficaremos a S en términos de la única variable independiente que resta, que es la energía del sistema (1) puesto que

$$U_2 = U - U_1. \tag{7.23}$$

Sustituyendo (7.20) en (7.22), usando también (7.23) y acomodando los términos llegamos a la expresión

$$\frac{\left(S - \frac{2NS_0}{N_0}\right)}{Nk} - \ln\left((V/V_0)^2 (N_0/N)^5 (1/U_0)^3\right) =$$

$$= \left(\frac{3}{2}\right) \ln \{U_1 (U - U_1)\}, \tag{7.24}$$

cuya gráfica es la *Fig.(7.3)*.

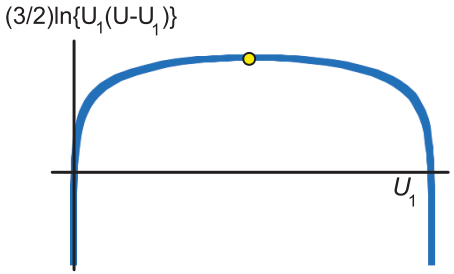


Fig.(7.3) Si la pared constrictora interna se transforma en pared diatérmica, existe un valor de la energía del subsistema (1) que maximiza a la entropía del sistema compuesto.

De la figura vemos que la entropía tiene un máximo para cuando $U_1 = U/2$. En cualquier otro caso si U_1 es mayor o menor que $U/2$, al eliminar la constricción adiabática se desarrolla un proceso fuera de control por parte del experimental pero que finalmente termina con la redistribución por igual de la energía, llevando al sistema total al estado de máxima entropía. Posteriormente rediscutiremos esta situación al estudiar las condiciones generales de equilibrio y estabilidad. Ahí veremos que el estado final corresponde al equilibrio térmico entre ambas partes del sistema compuesto.

Ejemplo

Sea el mismo sistema y consideraremos tanto la redistribución de energía como la de volumen. Las constricciones sobre el sistema global fijan la energía $U = U_1 + U_2 = constante$ y el volumen, $V = V_1 + V_2 = constante$. Y como en el ejemplo anterior, de la aditividad de la entropía $S = S_1 + S_2$, obtenemos que

$$\frac{\left(S - \frac{2NS_0}{N_0}\right)}{Nk} - \ln\left((1/V_0)^2 (N_0/N)^5 (1/U_0)^3\right) =$$

$$= \ln\left\{[U_1 (U - U_1)]^{3/2} V_1 (V - V_1)\right\}. \tag{7.25}$$

Podemos graficar el lado derecho de la ecuación (7.25) como función de U_1 y V_1 y obtener a la entropía, pero también podemos incluir un

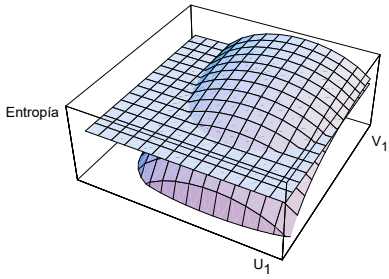


Fig.(7.4) Si además la pared es móvil, existe ademas un valor del volumen de (1) que maximiza a la entropía del sistema compuesto.

plano de entropía constante que, al cortar a la superficie, exhibe el mínimo de la energía.

---

§45.Transformaciones de Legendre

Hemos visto cómo obtener la ecuación fundamental en la representación de la entropía pues disponemos de la estructura teórica —la ecuación de Euler— que nos dice las reglas para hacerlo. En §44., antes de iniciar con los ejemplos, se presentaron las cuatro ecuaciones básicas tanto para la rep-S como para la rep-U. En el primer ejemplo vimos que la información experimental del gas ideal se encuentra de una forma natural en la rep-S y que sólo después de obtener $S(U,V,N)$ era posible obtener $U(S,V,N)$. Ambas son representaciones *madres* de otras representaciones que aquí obtendremos, bajo la condición de no perder información termodinámica del sistema en cuestión.

Consideremos la ecuación de Gibbs para una sustancia pura, y por comodidad, en la rep-U: $dU = TdS - pdV + \mu dN$. Esta ecuación relaciona a las variables de estado: (U,T,S,p,V,μ,N), siete variables. Sabemos que un sistema simple requiere de dos variables independiente para especificar su estado, pero esas dos variables no pueden ser arbitrarias , no puede ser cualquier par. Es a través de las *transformaciones de Legendre* que estableceremos cuáles son las variables que pueden ser eliminadas y por cuáles deben ser sustituidas a fin de preservar la información.

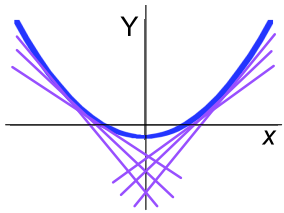


Fig.(7.5) Una función se determina por la colección de pares (x, Y) o por las rectas envolventes, determinadas por su pendiente y por la intersección con el eje de las ordenadas.

Consideremos primero un problema elemental.[114] Trabajemos en la rep-Y, o sea que existe una función Y de la variable x, y la función es continua y diferenciable: $Y = Y(x)$. La gráfica de esta función la conseguimos construyendo una tabla de pares de valores (x, Y). En la *Fig.(7.5)* se ha graficado una parábola empleando los pares de valores y la parábola se ha señalado por la curva gruesa. Pero la información que contiene la parábola puede obtenerse también construyendo una colección de rectas tangentes a la parábola que son las envolventes de la curva. Consideremos una de las rectas tangentes a la curva cuya pendiente está dada por la derivada $P(x) = dY(x)/dx$. El corte de esta recta con el eje de las ordenadas es una función de la pendiente P, esto es $\Psi(P)$. De la *Fig.(7.6)* obtenemos que la pendiente P es el cateto opuesto entre el adyacente, esto es

$$P = \frac{[Y(x) - \Psi(P)]}{x}. \tag{7.26}$$

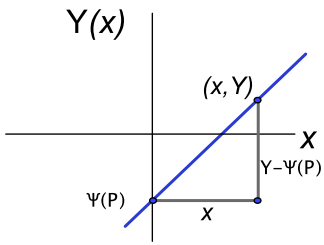


Fig.(7.6) Una de las rectas envolventes de $Y = Y(x)$, determinada por la pendiente P y por la intersección con el eje de las ordenadas, $\Psi = \Psi(P)$.

[114] Siguiendo a Laszlo Tisza, *Generalized Thermodynamics*.

Ahora podemos establecer dos posibles descripciones.

La **Representación Y**, donde toda la información se encuentra en $Y(x)$ y el cambio infinitesimal de Y es:

$$dY = P(x)dx$$

en donde

$$P(x) = \frac{dY(x)}{dx}, \tag{7.27}$$

es la expresión equivalente a la ecuación de estado en esta rep-Y.

La **Representación** Ψ, donde toda la información se encuentra en Ψ(P) y el cambio infinitesimal de Ψ lo debemos obtener de (7.26), pues para que ambas descripciones sean equivalentes en su contenido es necesario que estén conectadas por la relación (7.26), que la reescribiremos como

$$\Psi(P) = Y - xP \tag{7.28}$$

y cuya diferencial es:

$$d\Psi = dY - d(xP) = Pdx - Pdx - xdP,$$

esto es

$$d\Psi = -x(P)dP.$$

Entonces, en la nueva rep-Ψ, x es derivable de Ψ y la ecuación de estado correspondiente es

$$x(P) = -\frac{d\Psi(P)}{dP}. \tag{7.29}$$

Observando la ecuación (7.28) diremos que *la nueva función será la vieja función* Y *menos el producto* xP. Para apreciar la naturaleza de las variables x y P veamos cómo aparecen en la ecuación (7.27) o en la (7.29). Si x es la variable independiente en la rep-Y y queremos eliminarla en favor de otra variable independiente, sólo será posible sustituirla por la variable P, que está asociada con las envolventes, y por ello se preserva la información en la nueva función Ψ; para que la información no se pierda las dos funciones deben estar conectadas por la **transformación de Legendre** (7.28).

En mecánica tenemos también transformaciones de Legendre que conectan una representación con otra. La función lagrangiana es:

$$L = L(q, \dot{q}),$$

en donde q *es la posición y* $\dot{q}$ *es la velocidad de la partícula. El momento lineal se define como*

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}.$$

Si queremos construir una función, que sea equivalente a la función lagrangiana en el sentido de contener toda la información mecánica del sistema, pero que sea función de la coordenada de posición y del momento, necesitamos construir una nueva función llamada hamiltoniana, que es

$$H = H(q,p) = p\dot{q} - L = -\{L - p\dot{q}\}\,.$$

Note que en la transformación la dependencia en la velocidad $\dot{q}$ fue sustituida por la dependencia en el momento p, sin preocuparnos para nada de la otra variable independiente q. Finalmente, un cambio infinitesimal en el hamiltoniano es

$$dH(q,p) = \frac{\partial H}{\partial q}dq + \frac{\partial H}{\partial p}dp = -\dot{p}dq + \dot{q}dp$$

y donde las ecuaciones dinámicas de Hamilton son

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}, \qquad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}.$$

Tan solo de la estructura, es decir, de reconocer quiénes son las variables independientes, vemos que las ecuaciones de Hamilton son equivalentes a las ecuaciones de estado en la representación de Hamilton. Note también que en mecánica, al par de variables independientes (q,p) se les llama **variables canónicas conjugadas**.*Y como más adelante veremos, los paréntesis de Poisson, es bueno recordar que el paréntesis de Poisson de las variables canónicas conjugadas es la unidad, es decir $\{q,p\} = 1$.*

Ahora veamos cuáles son las variables canónicas conjugadas en termodinámica. Si reescribimos a la ecuación de Gibbs en términos de cantidades intensivas por partícula $U = uN$, $S = sN$ y $V = vN$, entonces

$$du = Tds - pdv + (-u + Ts - pv + \mu)\frac{dN}{N}$$

y como la ecuación de Euler por partícula es $u = Ts - pv + \mu$, la ecuación fundamental en la rep-u, en términos de variables intensivas, $u = u(s,v)$, es

$$du = Tds - pdv.$$

Vemos entonces que el par de variables (s,v) son las variables **canónicas conjugadas** en termodinámica. Más adelante definiremos para cada representación a los *jacobianos* o a los paréntesis de Poisson, una vez determinadas las correspondientes variables canónicas conjugadas, como se hace en mecánica.

Recordemos que iniciamos el inciso §45. diciendo que para una sustancia pura en la rep-U, con $U = U(S,V,N)$, tenemos en la ecuación de Gibbs siete variables: (U,T,S,p,V,μ,N). Ahora ya disponemos de la regla que nos permitirá establecer qué variable debe ser eliminada en favor de cuál, veamos. Lo que tenemos es: la ecuación de Gibbs para una sustancia pura en la rep-U, en términos de las variables extensivas:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \tag{7.30}$$

y las ecuaciones de estado:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T(S,V,N), \tag{7.31a}$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = p(S,V,N), \tag{7.31b}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu(S,V,N). \tag{7.31c}$$

De aquí, podemos ver que cuando sea necesario usar una variable como independiente en favor de otra, sólo podrán ser intercambiados entre sí los siguientes pares:

$$T \leftrightarrow S$$

$$p \leftrightarrow (-V)$$

$$\mu \leftrightarrow N$$

Cualquier otro intercambio que sea por ejemplo entre variables cruzadas, implica que la nueva función no se obtuvo bajo una de las posibles transformaciones de Legendre y por ello **no** se preserva la información termodinámica.

Hemos dicho que la rep-U y la rep-S son *representaciones madres* de otras que podrán ser más convenientes dependiendo de la situación termodinámica que el experimental fije. En la rep-U si las condiciones impuestas externamente por el experimental son tales que S, V y N son constantes, entonces U es constante. Pero si en el interior del sistema ocurren procesos irreversibles aumentará la entropía y para que eso ocurra es necesario que el sistema tenga en su interior un conjunto de aparatos de constricción que al relajarlos disparará procesos espontáneos. O sea que un sistema aislado en cuyo interior no ocurren procesos irreversibles, en donde no hay constricciones que eliminar, es un sistema totalmente muerto y de poco interés. Cuando al sistema le damos la posibilidad de interaccionar para recibir energía de origen térmico, calor, de recibir energía en forma de trabajo y recibir trabajo químico, la energía interna cambiará de acuerdo a la ecuación (7.30) y las ecuaciones de estado están dadas por (7.31a), (7.31b) y (7.31c), que son las primeras derivadas de U.

Agregaremos ahora la colección de segundas derivadas que proporcionan información acerca de la curvatura de la superficie U. En particular las segundas derivadas cruzadas que son las *relaciones de Maxwell* en la rep-U, se siguen del hecho de que dU es una diferencial exacta y por ello sus derivadas cruzadas son iguales entre

sí. Las relaciones de Maxwell en la rep-U son

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N}, \tag{7.32a}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}, \tag{7.32b}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}. \tag{7.32c}$$

La utilidad de las relaciones de Maxwell está en que establecen relaciones entre cantidades que son más fácilmente medibles que otras. Por ejemplo, de la ecuación (7.32a) vemos que determinar el cambio de presión al cambiar la entropía a volumen constante, puede significar mayor trabajo experimental que la simple determinación de los cambios de temperatura al modificar el volumen adiabáticamente. Ya que ambos coeficientes son iguales el experimental puede elegir cuál de ellos medir. Entonces de (7.32a)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -\frac{T\beta}{C_V \kappa_T},$$

donde hemos usado la regla de la cadena en la segunda igualdad.

Por otro lado, las segundas derivadas directas, como se indicó al inicio de este capítulo, están relacionadas con propiedades que el experimental mide, como se ilustró con la ecuación (7.8)

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{T}{T(\partial S/\partial T)_{V,N}} = \frac{T}{C_{V,N}}. \tag{7.33}$$

Otra segunda derivada es $(\partial^2 U/\partial^2 V)$, que con ayuda de (7.31b) y de la regla ciclica resulta

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{(\partial S/\partial V)_{p,N}}{(\partial S/\partial)_{V,N}}$$

y que finalmente es

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \frac{C_p}{C_V}\frac{V}{\kappa_T}. \tag{7.34}$$

Otro aspecto que es importante señalar y que tiene una forma característica en cada representación es la determinación de la cantidad de energía disponible en forma de trabajo. De la ecuación de Gibbs (7.30), correspondiente a la rep-U, vemos que si realizamos un proceso adiabático, $\delta Q = TdS$=0, el trabajo realizado durante este proceso es

$$\Delta U = -W_{adiab}. \tag{7.35}$$

Y la realización de trabajo adiabático se efectúa sacrificando energía interna. Para cada una de las representaciones posibles obtendremos expresiones equivalentes.

Energía libre de Helmholtz o potencial de Helmholtz. Si la rep-U es la inicial con $U = U(S,V,N)$ como la ecuación fundamental y al experimental le interesa controlar la temperatura con ayuda de un baño térmico, es necesario modificar las variables independientes de acuerdo a las transformaciones de legendre. Debemos eliminar a la entropía en favor de la temperatura y las variables indicadas para describir al sistema son ahora (T,V,N). Así que deberá existir una función con toda la información termodinámica pero en las nuevas variables independientes. A esa función le llamaremos **energía libre de Helmholtz** $F(T,V,N)$. La transformación de Legendre nos dice que para construir F es necesario que a la vieja información U le quitemos el producto de variables que en este caso es TS, de acuerdo a (7.31a), esto es:

$$F = F(T,V,N) = U - TS \tag{7.36}$$

de acuerdo a (7.28). La diferencial, equivalente a la ecuación de Gibbs, en la rep-F es:

$$dF = dU - d(TS) = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \tag{7.37}$$

que exhibe claramente cuáles son las variables independientes. Las ecuaciones de estado en la rep-F son:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = S(T,V,N), \tag{7.38a}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = p(T,V,N), \tag{7.38b}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu(T,V,N). \tag{7.38c}$$

Las derivadas cruzadas que se siguen de (7.37), son las relaciones de Maxwell en la rep-F

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}, \tag{7.39a}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}, \tag{7.39b}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}. \tag{7.39c}$$

Otras segundas derivadas son:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{C_{V,N}}{T}, \tag{7.40a}$$

y

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{1}{V\kappa_{T,N}}. \tag{7.40b}$$

Finalmente, un proceso isotérmico con el número de partículas constante, la ecuación (7.33) resulta

$$dF = -pdV$$

y el trabajo total realizado en el proceso isotérmico será igual a

$$\Delta F = -W_{isot}. \tag{7.41}$$

Esto es el trabajo isotérmico que se realiza sacrificando energía libre de Helmholtz.

Entalpía. Nuevamente partiendo de la rep-U podemos hacer otra transformación de Legendre que nos permitirá eliminar al volumen en favor de la presión. Si las variables independientes son ahora (S, p, N), la nueva función con toda la información se construye si a la vieja función U le restamos el producto de las variables $(-pV)$ de acuerdo a (7.31b). A la nueva función le llamaremos entalpía. Y de Legendre, resulta

$$H = U - (-pV) = U + pV. \tag{7.42}$$

La diferencial de la entalpía es

$$dH = dU + d(pV) = TdS + Vdp + \mu dN, \tag{7.43}$$

de donde se obtienen las ecuaciones de estado en la rep-H

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} = T(S, p, N), \tag{7.44a}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} = V(S, p, N), \tag{7.44b}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} = \mu(S, p, N). \tag{7.44c}$$

Y las relaciones de Maxwell en la rep-H resultan de (7.43), pues nuevamente los coeficientes no son arbitrarios y deben satisfacer que las derivadas cruzadas son iguales entre sí.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,N}, \tag{7.45a}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{p,N}, \tag{7.45b}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{S,N} \tag{7.45c}$$

son las segundas derivadas cruzadas de H. Las segundas derivadas no cruzadas, sobre la superficie H, son

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} = -\frac{T}{C_{p,N}} \tag{7.46a}$$

y

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N} = -V\kappa_{S,N} \tag{7.46b}$$

donde la compresibilidad adiabática se define por

$$\kappa_{S,N} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N}.$$

Energía libre de Gibbs o potencial de Gibbs. Podemos estar interesados en describir a los sistemas por medio de las variables (T, p, N), donde la temperatura y la presión son las dos variables intensivas frecuentemente usadas por el experimental. El número de partículas podrá permanecer constante, así que sólo son relevantes (T, p). Aquí es importante darse cuenta que podemos justificadamente buscar la función de Gibbs $G(T, p, N)$, con toda la información del sistema y en las variables que son las que directamente el experimental usa. Para ello necesitamos hacer dos transformaciones de Legendre

$$T \leftrightarrow S$$

y

$$p \leftrightarrow (-V)$$

Es decir

$$G = U - TS + pV. \tag{7.47}$$

Este potencial de Gibbs será particularmente importante cuando hagamos la descripción de fases que coexisten en equilibrio térmico a la misma temperatura T, y equilibrio mecánico a la misma presión. Vemos que en este caso la energía libre de Gibbs es una función que mientras coexistan fases será constante. Y sabemos que buscar cantidades que permanezcan constantes es muy importante porque se transforman en una herramienta de cálculo.

De la definición del potencial de Gibbs, (7.47), y de la diferencial de la energía interna, (7.30), tenemos que

$$dG = dU - d(TS) + d(pV)$$

y

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN. \tag{7.48}$$

De aquí se siguen las ecuaciones de estado en la rep-G

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = S(T,p,N), \tag{7.49a}$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V(T,p,N), \tag{7.49b}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu(T,p,N). \tag{7.49c}$$

Las relaciones de Maxwell en la rep-G son

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}, \tag{7.50a}$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N}, \tag{7.50b}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N} \tag{7.50c}$$

son las segundas derivadas cruzadas. Y las segundas derivadas no cruzadas:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} = -\frac{C_{p,N}}{T} \tag{7.51a}$$

y

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = -V\kappa_{T,N}. \tag{7.51b}$$

Otro resultado, que explotaremos ampliamente más adelante al estudiar transiciones de fase, lo obtenemos al introducir la ecuación de Euler en la ecuación (7.47), que es la definición del potencial de Gibbs. Resulta que:

$$G(T,p,N) = \mu N$$

o sea que el potencial químico es el potencial de Gibbs por partícula

$$\mu(T,p) = \frac{G(T,p,N)}{N}.$$

Potencial Ψ. Siempre que tengamos a un sistema en equilibrio con un baño térmico de temperatura T fija, y que el experimental controla, la energía del sistema puede variar. Si las paredes del sistema, además de ser diatérmicas, son permeables y pueden intercambiar partículas con los alrededores, con un baño de partículas, entonces

el equilibrio químico obligará a que los alrededores y el sistema tengan el mismo valor del potencial químico, como lo mostraremos en el siguiente inciso. Entoces será necesario construir un potencial $\Psi = \psi(T, V, \mu)$, en donde tanto S como N fueron eliminadas mediante dos transformaciones de Legendre:

$$T \leftrightarrow S$$

y

$$N \leftrightarrow \mu$$

Consecuentemente de la vieja función U obtenemos que:

$$\Psi = U - Ts - \mu N \tag{7.52}$$

y su diferencial es

$$d\Psi = -SdT - pdV - Nd\mu. \tag{7.53}$$

De aquí podemos obtener, como hasta ahora lo hemos hecho, como una maquinita repetitiva, las ecuaciones de estado, las relaciones de Maxwell, etc. y por supuesto que son de utilidad, ya sabemos cómo trabaja la máquina. Un resultado directo lo conseguimos de la ecuación de Euler:

$$U = TS - pV + \mu N,$$

para reescribir la ecuación (7.52) como:

$$\Psi(T, V, \mu) = -pV, \tag{7.54}$$

de donde, finalmente la presión es:

$$p = -\frac{1}{V}\Psi(T, V, \mu). \tag{7.55}$$

Potencial Υ. Por último tenemos que darnos cuenta que, de la colección de sustituciones posibles:

$$T \leftrightarrow S,$$

$$(-p) \leftrightarrow V,$$

$$N \leftrightarrow \mu,$$

nos falta sólo una, que consiste en la aplicación de tres transformaciones de Legendre de manera de eliminar todas las variables extensivas en favor de las intensivas, esto implica que el nuevo potencial es:

$$\Upsilon = \Upsilon(T, p, \mu) = U - TS + pV - \mu N = 0.$$

Esto obliga a recordar que la ecuación de Gibbs-Duhem implica que las variables intensivas no son independientes y que ese potencial $\Upsilon(T, p, \mu) = 0$, eso es algo que debimos haber esperado. Y lo último de este inciso es el cuadro mnemotécnico de Max Born que permite construir la colección de ecuaciones asociadas a cada representación, siempre que el número de partículas sea constante.

Describiremos superficialmente a este cuadro de Born, esperando que el interesado haga su propio esfuerzo para verificar las siguientes observaciones:

i) Cada lado del cuadrado ha sido denominado con la letra que caracteriza al potencial, pero en orden alfabetico, en el sentido de las manecillas del reloj: (F, G, H, U), es decir que cada lado está asociado a una representación.

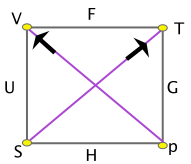


Fig.(7.7a) Cuadro mnemotécnico de Max Born. En los lados se encuentran los potenciales y en sus correspondientes esquinas, las variables de las que depende.

ii) En cada uno de los vértices del cuadrado, se ha colocado la letra correspondiente a la variable de la que depende el potencial. Hay potenciales que comparten el mismo vértice, porque comparten la misma variable. Las flechas que aparecen en su interior indican el signo y el coeficiente que multiplica al cambio en la variable independiente. Por ejemplo en la rep-G, tenemos que la diferencial es

$$dG = -SdT + Vdp.$$

iii) De este cuadro también podemos obtener las relaciones de Maxwell, para cada una de las representaciones. Fijada la representación, fijamos un lado que deberá ser la base común de dos triángulos. Por ejemplo si nos interesa determinar la relación de Maxwell en la rep-G, requerimos de observar cada triángulo y el sentido de las flechas.

La relación de Maxwell que resulta está dada por la ecuación

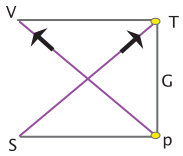


Fig.(7.7b) Fijada la representación, se fija uno de los lados del cuadrado, y de los triángulos que tienen por base este lado, se siguen las relaciones de Maxwell.

$(7.50a)$, que es

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p .$$

§46. Equilibrio y estabilidad

Ahora veremos otras implicaciones que se derivan de la estructura gibbsiana de la termodinámica, como son la obtención de las condiciones generales de equilibrio y estabilidad que se siguen directamente del **principio extremal** que se ha hecho explícito en el II postulado.

Supongamos un sistema compuesto sometido por constricciones. El segundo postulado nos dice que si eliminamos constricciones el valor de la entropía aumenta hasta el valor S_{max}, asociado a la situación para la cual ya no es posible eliminar más constriciones internas. Ya no hay mecanismos internos que permitan generar más procesos espontáneos que incrementen a la entropía. Ya se abrieron todas la válvulas, se quitaron todas las paredes aislantes, etc. Es posible considerar situaciones intermedias en las que se han eliminado momentáneamente las constricciones, para volver a restaurarlas de tal manera que para situaciones intermedias tengamos que el valor de la entropía satisface

$$S_{inicial} < S_{intermedia} < S_{maxima}.$$

Si el sistema total está aislado, el sentido de la desigualdad no se modificará y en cada proceso real que ocurra al alterar las constricciones internas la entropía crecerá.

Consideremos dos posibles estados de un sistema compuesto y el valor de la entropía total en cada uno de ellos. La diferencia de entropias es:

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2!}\delta^2 S + ...$$

El **principio extremal** nos dice que para que el sistema se encuentre en equilibrio ΔS debe ser tal que:

$$\delta S = 0$$

y para que ese equilibrio sea estable es necesario que:

$$\delta^2 S < 0,$$

lo que corresponde a un máximo de la entropía. Pero necesitamos decir algo acerca de la naturaleza especial que tiene el símbolo δ en las condiciones anteriores. δ aquí representa a un *desplazamiento virtual*, esto es un desplazamiento que no ocurre, un desplazamiento que sólo lo pensamos, un desplazamiento que consiste en modificar a la función cambiando el valor de las variables, pero siempre sujetas a las condiciones impuestas por las ecuaciones de constricción.

Entonces supongamos que tenemos un sistema compuesto de dos partes, totalmente aislado, como el ejemplo que discutimos en §45 y que vemos en la *Fig.(7.8)*.

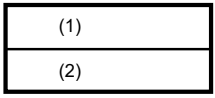


Fig.(7.8) Un sistema compuesto.

La energía, el volumen y el número de partículas del sistema global las denotaremos por (U, V, N), sin subíndice. Y la entropía global es $S = S(U, V, N)$. Como la entropía es aditiva

$$S = S(U, V, N) = S_1 + S_2 = N_1 s_1 + N_2 s_2. \tag{7.56}$$

Y si el sistema está aislado

$$U = U_1 + U_2 = N_1 u_1 + N_2 u_2 = constante, \tag{7.57a}$$

$$V = V_1 + V_2 = N_1 v_1 + N_2 v_2 = constante, \tag{7.57b}$$

$$N = N_1 + N_2 = constante. \tag{7.57c}$$

Estas son las ecuaciones de constricción. Si queremos encontrar el estado termodinámico del sistema compuesto que hace máxima a la entropía, debe existir una colección de valores de las variables de (1) y de (2), que con U, V y N fijas, hacen máxima a la entropía, como

lo dice el postulado II. Las variaciones virtuales de las ecuaciones de constricción (7.57) son:

$$\delta U = \delta U_1 + \delta U_2 = u_1\delta N_1 + u_2\delta N_2 + N_1\delta u_1 + N_2\delta u_2 = 0,$$

$$\delta V = \delta V_1 + \delta V_2 = v_1\delta N_1 + v_2\delta N_2 + N_1\delta v_1 + N_2\delta v_2 = 0,$$

$$\delta N = \delta N_1 + \delta N_2 = 0.$$

Impondremos ahora la primera condición sobre S, esto es $\delta S = 0$:

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = \delta N_1 s_1 + \delta N_2 s_2 + N_1\delta s_1 + N_2\delta s_2 = 0.$$

Sabemos que el cambio en la entropía por partícula está dado por la ecuación de Gibbs en la rep-s:

$$\delta s_i = \frac{\delta u_i}{T_i} + \frac{p_i}{T_i}\delta v_i,$$

para $i = 1, 2$, y entonces

$$\delta S = s_1\delta N_1 + s_2\delta N_2 +$$

$$+N_1\left\{\frac{\delta u_1}{T_1} + \frac{p_1}{T_1}\delta v_1\right\} + N_2\left\{\frac{\delta u_2}{T_2} + \frac{p_2}{T_2}\delta v_2\right\} = 0.$$

De las variaciones de las ecuaciones de constricción vemos que podemos eliminar a algunas de las variables del sistema (2) en favor de las variables (1). De inmediato se ve que

$$\delta N_2 = -\delta N_1,$$

$$N_2\delta u_2 = -\left(u_1 - u_2\right)\delta N_1 - N_1\delta u_1,$$

$$N_2\delta v_2 = -\left(v_1 - v_2\right)\delta N_1 - N_1\delta v_1,$$

con estas expresiones obtenemos que la variación de S a primer orden δS se reescribe como:

$$\delta S = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] N_1\delta u_1 + \left[\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right] N_1\delta v_1 +$$

$$-\left\{\left[\frac{u_1}{T_2} - s_1 + \frac{p_2}{T_2}v_1\right] - \left[\frac{u_2}{T_2} - s_2 + \frac{p_2}{T_2}v_2\right]\right\}\delta N_1.$$

La condición de equilibrio es que δS sea cero para cualquier valor de las variaciones virtuales independientes: $N_1\delta u_1$, $N_1\delta v_1$ y δN_1. Observamos que un primer resultado es que las temperaturas de los sistemas (1) y (2) sean iguales, que implica que las presiones sean iguales y con estas dos condiciones el coeficiente de la variación virtual de la tercera variable N_1, coincide con la diferencia de los potenciales químicos entre los sistemas (1) y (2), que también deben

ser iguales. Para ello tenemos que reconocer que en la expresión anterior, junto con la variación asociada al número de partículas, aparece el potencial químico $\mu_i = g_i = u_i - T_i s_i + p_i v_i$; finalmente:

$$\delta S = N_1 \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \delta u_1 + N_1 \left[\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right] \delta v_1 +$$

$$- \left[\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right] \delta N_1.$$

De manera que los coeficientes de estas variaciones independientes, tienen que ser cero, implicando como ya se mencionó las condiciones de equilibrio de una sustancia pura, de una sola componente química.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2},$$
$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2},$$
$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}.$$

Estas son las condiciones de equilibrio térmico, mecánico y químico en la rep-S. Pero necesitamos saber si ese equilibrio es o no estable. ¿Bajo qué condiciones es estable? ¿Hay fronteras de comportamiento estable y podemos acercarnos a la región que limita a los inestables ? ¿Qué ocurre entonces? ¿Qué clase de fenómenos termodinámicos podemos esperar ? Una inmediata respuesta la proporciona el principio extremal pues nos falta por examinar la otra condición $\delta^2 S < 0$ que implica que el estado de equilibrio corresponde a una entropía máxima. Pero resulta exactamente lo mismo, pero más fácil, si recurrimos al principio extremal en la rep-U

$$\Delta U = \delta U + \frac{1}{2!}\delta^2 U + ...$$

con

$$\delta U = 0$$

y

$$\delta^2 U > 0,$$

para el estado de equilibrio estable de un sistema. Aplicaremos este principio a un sistema compuesto como el discutido previamente, pero impediremos que los subsistemas intercambien partículas y además supondremos que uno de los sistemas es mucho más grande que el otro, de manera que funcione como un baño térmico.

Al sistema que se encuentra en contacto con el baño lo denotaremos por las típicas variables en la rep-U, esto es con $U = U(S, V, N)$. Las variables asociadas al baño en la rep-U serán $\widetilde{U} = \widetilde{U}(\widetilde{S}, \widetilde{V}, \widetilde{N})$

y las del sistema global serán $\overline{U} = \overline{U}(\overline{S}, \overline{V}, \overline{N})$. El universo termodinámico es $\overline{A} = A \bigcup \widetilde{A}$ y la ecuación fundamental es

$$\overline{U} = U + \widetilde{U} = Nu(s, v) + \widetilde{N}\widetilde{u}(\widetilde{s}, \widetilde{v}).$$

Las ecuaciones globales de constricción son:

$$\overline{V} = V + \widetilde{V} = Nv + \widetilde{N}\widetilde{v} = constante$$

y

$$\overline{S} = S + \widetilde{S} = Ns + \widetilde{N}\widetilde{s} = constante$$

y además tenemos que el número de partículas, por separado, son tales que:

$$N = constante, \quad \widetilde{N} = constante,$$

Es decir que, la superficie de separación entre A y $\widetilde{A}$ es impermeable a las partículas. Sin embargo, la superficie sí permite las interacciones mecánica y térmica al cambiar el volumen y la entropía de las partes, de tal forma que sean consistentes con las constricciones. Esto es

$$\delta\overline{V} = \delta V + \delta\widetilde{V} = N\delta v + \widetilde{N}\delta\widetilde{v} = 0,$$
$$\delta\overline{S} = \delta S + \delta\widetilde{S} = N\delta s + \widetilde{N}\delta\widetilde{s} = 0,$$

de donde los cambios en el baño son tales que

$$\delta\widetilde{v} = -(\frac{N}{\widetilde{N}})\delta v, \qquad \delta\widetilde{s} = -(\frac{N}{\widetilde{N}})\delta s.$$

Pero si los alrededores del sistema tienen las características de un baño térmico, es necesario que se cumpla que

$$\overline{N} \sim \widetilde{N} >> N,$$

por lo que $N/\widetilde{N} << 1$ y entonces el baño termico es para el sistema, tanto una fuente de entropía como de volumen. Esto es

$$\delta\tilde{v} << \delta v, \quad \delta\tilde{s} << \delta s.$$

Estas expresiones permiten despreciar potencias de los desplazamientos virtuales del baño. Para continuar es necesario establecer qué clase de expresión es $\delta^2 U$.

Desarrollo de Taylor

Consideremos una función arbitraria Ψ de varias variables, evaluada en dos puntos diferentes. Esto es, sean $\Psi(x, y, z)$ y $\Psi(x+\delta x, y+\delta y, z+\delta z)$, la conexión entre ambos valores resulta del desarrollo de Taylor:

$$\Psi(x + \delta x, y + \delta y, z + \delta z) = \Psi(x, y, z) +$$

$$+\Big\{\frac{\partial\psi}{\partial x}\delta x+\frac{\partial\psi}{\partial y}\delta y+\frac{\partial\psi}{\partial z}\delta z\Big\}+$$
$$+(\frac{1}{2!})\Big\{\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}(\delta x)^2+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}(\delta y)^2+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}(\delta z)^2+$$
$$+2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial y}\delta x\delta y+2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\delta z}\delta x\delta z+2\frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial z}\delta y\delta z\Big\}+...$$

El cambio de la función Ψ puede escribirse en términos de diferenciales de primer orden, de segundo orden, etc.

$$\Delta\Psi=\Psi(x+\delta x,y+\delta y,z+\delta z)-\Psi(x,y,z)$$

$$\Delta\Psi=\delta\Psi+(\frac{1}{2!})\delta^2\Psi+...+(\frac{1}{n!})\delta^n\Psi+...$$

donde

$$\delta\Psi=\Big\{\frac{\partial\psi}{\partial x}\delta x+\frac{\partial\psi}{\partial y}\delta y+\frac{\partial\psi}{\partial z}\delta z\Big\}=\nabla\Psi\cdot\delta\mathbf{r}$$

y

$$\delta^2\Psi=\nabla\nabla\Psi\colon\delta\mathbf{r}\delta\mathbf{r}.$$

Tenemos ya las formas explícitas para la primera y segunda variación.

Ahora regresemos al sistema compuesto en la rep-U, sujeto a las constricciones que hemos mencionado. Para el universo termodinámico la ecuación fundamental es

$$\Delta\overline{U}=N\Delta u(s,v)+\tilde{N}\Delta\tilde{u}(\tilde{s},\tilde{v}).$$

Y para los alrededores o el baño térmico

$$\Delta\tilde{u}(\tilde{s},\tilde{v})=\delta\tilde{u}+(\frac{1}{2})\delta^2\tilde{u}+...\simeq\delta\tilde{u}(\tilde{s},\tilde{v})+...,$$

o sea que

$$\Delta\tilde{u}(\tilde{s},\tilde{v})\simeq\tilde{T}\delta\tilde{s}-\tilde{p}\delta\tilde{v}+...,$$

donde ya no hemos hecho explícitas las segundas variaciones en las variables del baño porque serán despreciables frente a las segundas variaciones en las variables del sistema, que enseguida calcularemos.

Para el sistema que está en contacto con el baño, tenemos

$$\Delta u(s,v)=\delta u+(\frac{1}{2})\delta^2u+...,$$

donde a primer orden

$$\delta u(s,v)=T\delta s-p\delta v,$$

y a segundo orden

$$\delta^2u(s,v)=u_{ss}(\delta s)^2+2u_{sv}\delta s\delta v+u_{vv}(\delta v)^2.$$

Aquí hemos adoptado una notación que es más compacta, y como siempre estamos siendo explícitos que se trabaaja en la rep-u. La convención es

$$u_{ss} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right),$$

$$u_{sv} = u_{vs} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right) = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right),$$

$$u_{vv} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right) = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right).$$

Es claro que si introducimos estos cambios en la expresión en la ecuación fundamental para el sistema global y eliminamos a las variables del baño con las condiciones que resultan de las constricciones, tenemos que

$$\Delta\overline{U} = (T - \tilde{T})N\delta s - (p - \tilde{p})N\delta v + (\frac{1}{2})N\delta^2 u(s, v) + ...$$

Pediremos que $\overline{U}$ cumpla con el principio extremal y entonces a primer orden obtenemos que el sistema y los alrededores deben estar en equilibrio térmico y mecánico. Esto es

$$T = \tilde{T}$$

y

$$p = \tilde{p},$$

algo que por supuesto que esperabamos. Pero a segundo orden es necesario examinar la condición que impone el mínimo en la rep-$\bar{U}$, que es

$$\delta^2 u(s, v) = u_{ss}(\delta s)^2 + 2u_{sv}\delta s\delta v + u_{vv}(\delta v)^2 > 0$$

que debe ser válida para todos los posibles valores de δs y δv. Sin embargo, esta expresión contiene un término cruzado en las variaciones y para obtener implicaciones claras es necesario hacer una transformación de variables, que elimine el término cruzado. En las nuevas variables debemos tener una estructura cuadrática definida para $\delta^2 u$ del tipo $A\eta^2 + B\xi^2 > 0$; sólo de esta manera podemos decir que $A > 0$ y que $B > 0$. Para hacer la transformación recordemos que en la rep-u, la temperatura debe ser una función de (s, v) y su diferencial, o su desplazamiento virtual, es

$$\delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)\delta s + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)\delta v = u_{ss}\delta s + u_{vs}\delta v.$$

De aquí obtenemos que

$$\delta s = \frac{1}{u_{ss}}\delta T - \frac{u_{vs}}{u_{ss}}\delta v,$$

que sustituido en la expresión para $\delta^2 u(s,v)$ genera la expresión cuadrática

$$\delta^2 u(s,v) = \left(\frac{1}{u_{ss}}(\delta T)^2 + \left[u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}}\right](\delta v)^2\right) > 0.$$

Para esta forma cuadrática, que carece de términos cruzados, podemos afirmar que los coeficientes deben ser mayores que cero, o sea

$$u_{ss} > 0$$

$$\left[u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}}\right] > 0.$$

Ahora veremos en qué se traducen estas condiciones pero en términos de propiedades termodinámicas medibles directamente. En primer lugar u_{ss} tiene que ver con la capacidad térmica a volumen constante, ya que $du = Tds - pdv$ las variables $(T, -p)$ son las primeras derivadas de u; entonces,

$$u_{ss} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v}.$$

Esta es la primera implicación de la estabilidad termodinámica, que la capacidad térmica a volumen constante tiene que ser mayor que cero

$$c_v > 0.$$

Para reescribir en términos de propiedades termodinámicas la segunda condición, necesitamos conocer las otras dos segundas derivadas u_{sv} y u_{vv}. Para la primera

$$u_{sv} = \left(\frac{\partial}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$$

$$= -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = -\frac{T}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

y con ayuda de la regla cíclica $(\partial p/\partial T)_v = \beta/\kappa_T$, tenemos

$$u_{sv} = -\frac{\beta T}{\kappa_T c_v}.$$

Y finalmente falta por determinar u_{vv}, cuyo cálculo será más laborioso:

$$u_{vv} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_s = \left(\frac{\partial}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s$$

pero que se facilitará si lo reescribimos con ayuda de los jacobianos.

Jacobianos

Sean dos funciones arbitrarias $u = u(x, y)$ y $v = v(x, y)$, de dos variables independientes (x, y). Es usual escribir el jacobiano de diferentes formas:

$$J\frac{(u,v)}{(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \{u, v\}_{x,y};$$

la última igualdad hace notar que también es el **paréntesis de Poisson**. *La definición es*

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right) - \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)$$

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} (\partial u/\partial x) & (\partial u/\partial y) \\ (\partial v/\partial x) & (\partial v/\partial y) \end{vmatrix}$$

como un determinante. De donde podemos observar varias propiedades que serán útiles:

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(u,v)}{\partial(y,x)},$$

$$\frac{\partial(u,u)}{\partial(x,y)} = 0,$$

$$\frac{\partial(c,v)}{\partial(x,y)} = 0,$$

en donde c es constante. Una propiedad básica es:

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(x,y)} = 1.$$

Y finalmente tenemos la expresión que conecta los jacobianos, con las derivadas termodinámicas que hemos venido manejando.

$$\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y.$$

Y si queremos conectar una colección de variables independientes con otra, es decir, si tenemos otras dos funciones (f, g) de las variables (u, v), es fácil mostrar que

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)}\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}.$$

Ahora ya podemos regresar a la evaluación de u_{vv} con ayuda de los jacobianos

$$u_{vv} = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\frac{\partial(p,s)}{\partial(v,s)} = -\frac{\partial(p,s)}{\partial(p,T)}\frac{\partial(T,p)}{\partial(s,v)}.$$

Es claro que

$$\frac{\partial(p,s)}{\partial(p,T)} = \frac{c_p}{T}.$$

Escribiendo explícitamente el inverso del último jacobiano en u_{vv}, pero directamente como determinante, tenemos

$$\frac{\partial(s,v)}{\partial(T,p)} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

$$= -\frac{c_p}{T} v\kappa_T - v\beta \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T,$$

si empleamos la relación de Maxwell

$$(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p = -v\beta$$

que nos lleva al coeficiente de expansión térmico isobárico β. Así que

$$u_{vv} = -\frac{c_p}{T\left[-c_p v\kappa_T/T + v^2\beta^2\right]} = \frac{c_p}{c_v}\frac{1}{v\kappa_T},$$

en donde hemos usado que:

$$c_p - c_v = \frac{Tv\beta^2}{\kappa_T}.$$

Habiendo evaluado ya todas las derivadas que aparecen en la segunda condición de estabilidad, en términos de cantidades que podemos medir y que son propiedades termodinámicas del sistema; resta sustituir en:

$$\left[u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}}\right] > 0,$$

para obtener:

$$\left[\frac{c_p}{c_v}\frac{1}{v\kappa_T} - \frac{\left(-\frac{\beta T}{\kappa_T c_v}\right)^2}{T/c_v}\right] = \frac{1}{v\kappa_T} > 0,$$

lo que finalmente se traduce en que la compresibilidad isotérmica debe ser siempre positiva. En resumen: las condiciones de estabilidad intrínseca del sistema termodinámico, son:

$$C_V > 0$$

y

$$\kappa_T > 0.$$

Las anteriores condiciones, cuando se cumplen, describen a un sistema en equilibrio estable, sin embargo nos podemos preguntar cómo reconocer a un sistema que se aproxima a una región termodinamica de inestabilidad. La respuesta se encontrará modificando el segundo postulado de manera de incluir las fluctuaciones termodinámicas. Ahí se establecerá una conexión entre entropía y probabilidad y obtendremos la distribución de las fluctuaciones alrededor de equilibrio y también veremos qué ocurre con las distribuciones cuando nos aproximemos a regiones inestables.

Aplicaremos ahora las condiciones de equilibrio en un sistema heterogéneo. Ya hemos estudiado las transiciones de fase en sistemas de una sola componente química, los sistemas puros. Ahora

estudiaremos la coexistencia de fases de sistemas mezcla multicomponente de varias especies químicas. Y por ahora, lo más simple es suponer que no reaccionan químicamente. Hemos visto que podemos adoptar la representación que más nos convenga y, en el caso de coexistencia de fases, la representación natural es la representación de Gibbs, por ello supondremos que el potencial de Gibbs del sistema de k-componentes químicas es

$$G = G(T, p, m_1, m_2, m_3, ..., m_r, ..., m_k),$$

en donde las m_r son los gramos que hay en el sistema de la especie química r. La masa total es $M = \sum m_r$. Otra forma de especificar el estado termodinámico de la mezcla es en términos de los números molares de cada especie química, $n_r = m_r/\mu_r$, donde μ_r es la masa molecular de la especie r en *gramos*. También podemos definir el número total de moles en la mezcla como la suma $n = \sum n_r$. Entonces el potencial de Gibbs es

$$G = G(T, p, n_1, n_2, ..., n_r, ..., n_k),$$

cuya diferencial debe ser

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{r=1}^{k} \mu_r dn_r.$$

Supongamos que el sistema global se encuentra rodeado de paredes impermeables y que en su interior no ocurren reacciones químicas; entonces el número molar de cada especie n_r estará fijo. También la masa total y el número total de partículas de las diversas especies químicas estarán fijas. Siempre es posible definir fracciones de un total fijo: la fracción de masa, la fracción de partículas, la fracción de moles, etc., de una especie particular. Obviamente la suma de las k-fracciones debe ser la unidad:

$$1 = \sum_{r}^{k} \frac{m_r}{M} = \sum_{r}^{k} \frac{N_r}{N} = \sum_{r}^{k} \frac{n_r}{n},$$

y de estas k concentraciones c_r, sólo hay $(k-1)$ fracciones independientes. Cuando el sistema es multicomponente, como el que aquí se ha presentado, y ocurren además varias fases termodinámicas es necesario ser más específico porque la presencia de un componente químico particular r, puede realizarse de diferente manera en diferentes fases. Es decir, que necesario introducir un índice adicional en N_r que especifique el número de partículas tipo-r que hay en la fase tipo-p, esto es, $N_r^{(p)}$. Si el sistema consta de n-fases, entonces el

número total de partículas de la especie química r, es

$$N_r = \sum_{p=1}^{n} N_r^{(p)},$$

independientemente de la concentración en la que se encuentre en cada fase. Por ello es de interés disponer de la concentración de una particular especie en una particular fase. Si $N^{(p)}$ es el número de partículas en la fase (p) la concentración de la especie-r es

$$c_r^{(p)} = \frac{N_r^{(p)}}{N^{(p)}},$$

de donde se sigue que

$$\sum_{r=1}^{k} c_r^{(p)} = 1.$$

O sea que deben determinarse las concentraciones de $(k-1)$ especies en la fase (p), y como hay n fases se tendrán que determinar $n(k-1)+2$ números para especificar el estado del sistema. Hemos agregado el dos porque es necesario especificar a (T, p). De manera que ya tenemos el número de variables del sistema.

Recordemos que al inicio de esta sección §46 se discutieron las condiciones de equilibrio y estabilidad, en la rep-S, para un sistema puro aislado pero dividido en dos partes separadas por paredes de constricción. Mediante los procesos virtuales se estableció que las condiciones de equilibrio son:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = \left(\frac{1}{T_2}\right) = \left(\frac{1}{T}\right),$$

$$\left(\frac{p_1}{T_1}\right) = \left(\frac{p_2}{T_2}\right) = \left(\frac{p}{T}\right),$$

$$\left(\frac{\mu_1}{T_1}\right) = \left(\frac{\mu_2}{T_2}\right).$$

Dado que el potencial químico μ debe ser función de T y p, la última igualdad implica una reducción en el número de grados de libertad termodinámicos, como se aprecia explícitamente de la relación

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p).$$

Esta expresión determina la presión de coexistencia entre ambas partes (1) y (2)

$$p_{coex} = p_{coex}(T).$$

Observaremos este comportamiento de una isoterma de van der Waals, con $T < T_c$, cuando determinemos el potencial químico μ

como función de la presión, con ello tendremos una imagen de la superficie $\mu(T,p)$ correspondiente a los estados de equilibrio. Observaremos que la superficie tiene una arruga que separa una fase de otra pero, dada la temperatura T, sobre la arruga ambas fases coexisten a una presión determinada por la condición de equilibrio químico.

Por supuesto que cuando hay tres fases en equilibrio tenemos que

$$\mu_1(T,p) = \mu_2(T,p) = \mu_3(T,p),$$

lo que implica que esta coexistencia ocurre para sólo un determinado estado: (T_t, p_t), el punto triple. ¿Qué ocurre cuando la sustancia no es pura y tenemos k-especies químicas y n-fases? ¿Cuántos grados de libertad tendremos? El equilibrio térmico, mecánico y químico, entre las n-fases esta dado por

$$T^{(1)} = T^{(2)} = ... = T^{(p)} = ... = T^{(n)} = T$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = ... = p^{(p)} = ... = p^{(n)} = p$$
$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = ... = \mu_1^{(p)} = ... = \mu_1^{(n)}$$
$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = ... = \mu_2^{(p)} = ... = \mu_2^{(n)}$$
$$.....$$
$$.....$$
$$\mu_r^{(1)} = \mu_r^{(2)} = ... = \mu_r^{(p)} = ... = \mu_r^{(n)}$$
$$.....$$
$$.....$$
$$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = ... = \mu_k^{(p)} = ... = \mu_k^{(n)}.$$

Estas son las condiciones de equilibrio para un sistema heterogéneo constituido por n-fases y k-especies no reaccionantes. Con estas condiciones estableceremos el número de fases que pueden coexistir simultáneamente en equilibrio. Si el sistema se encuentra en equilibrio térmico y mecánico, las condiciones adicionales de equilibrio químico reducirán el número de variables que ya especificamos antes. Veamos en cuánto se reducen.

El número de condiciones sobre los potenciales químicos de cada especie en cada fase, se obtiene por el producto de los k-renglones por las $(n-1)$ igualdades, esto es $k(n-1)$. Así que el número de condiciones es $k(n-1)$, que necesariamente tiene que ser menor que el número total de variables que determinamos $2+n(k-1)$, es decir

$$k(n-1) \leq 2 + n(k-1).$$

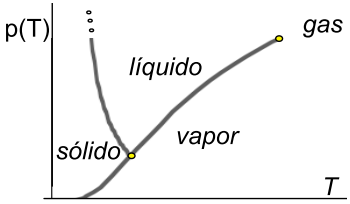


Fig.(7.9) La regiones para cada fase y las líneas de coexistencia de fases, para el agua. Para esta sustancia pura puede aplicarse la expresión $f = 2 + k - n$ para verificar la información.

El número de grados de libertad es igual a la diferencia entre el número de variables y el número de condiciones, esto es

$$f = 2 + n(k-1) - k(n-1).$$

El número de grados de libertad para un sistema de n-fases y k-especies químicas no reaccionantes, es

$$f = 2 + k - n.$$

Esta es la *regla de las fases de Gibbs*, para sistemas que no reaccionan químicamente.Vemos que si el sistema es puro $k = 1$, $f = 3-n$, lo que implica que el número máximo de fases en coexistencia es $n = 3$ como lo hemos apreciado en varios ejemplos, como el que sigue. En la *Fig.(7.9)* tenemos la bien conocida región de fases para el agua y las líneas de coexistencia de fases. Y como se ve en el punto triple coexisten las tres fases: *sólido-líquido-vapor*.

En la *Fig.(7.10)*[115] se aprecian *XI* fases sólidas, con estructuras cristalinas diferentes, entre ellas el típico hielo-I de nuestras casas; además el típico líquido: "agua" y finalmente el vapor de agua. Debido a la escala de presiones —*Gpa*— que aparece en la *Fig.(7.10)*, no es posble apreciar la región vapor, que se encuentra por debajo de la línea de coexistencia líquido-vapor y que se encuentra muy cerca del eje T, pero que si se aprecia en la *Fig.(7.9)*.[116] La información experimental muestra la existencia de muchos puntos triples, en

[115]Tomada de: **Nature**, *letters to nature*, **391**, 15 january 1998: "The structure of a new phase of ice", Lobban, Finney, Kuhs.

[116]Hay que notar que la fase sólida número *IV* no existe en la numeración de la *Fig.(7.10)*, ya que hubo un error pues los experimentales creyeron haberla detectado, le pusieron el nombre *IV* y al encontrar posteriormente otras fases sólidas diferentes, continuaron numerándolas. Pero al verificar nuevamente la *IV* se vió que no existía.

donde coexisten tres fases, algunas de esas fases son sólidas coexistiendo con su propio líquido y otros triples son de tres sólidos en coexistencia.

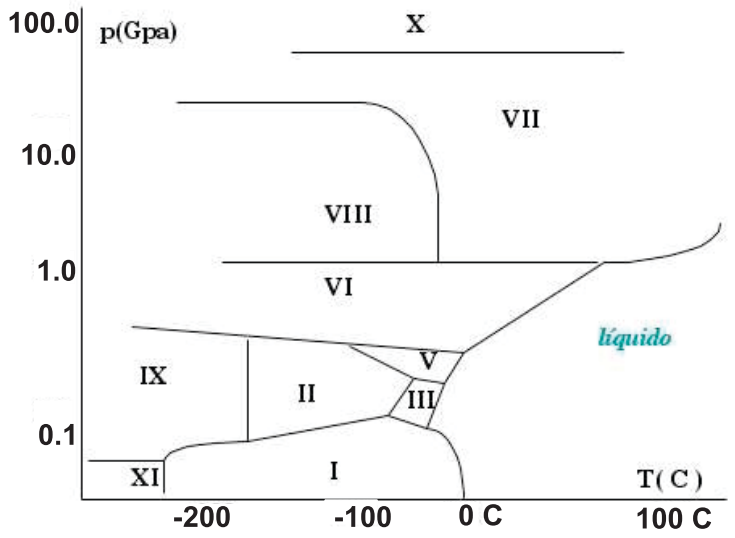


Fig.(7.10) Once fases, menos una, para el agua.

Problemas

7.1. Aquí veremos que si conocemos la ecuación fundamental podemos extraer toda la información termodinámica. Considere un sistema cuya ecuación fundamental en la rep-U es

$$U = U(S,V,N) = \alpha \frac{S^3}{NV}.$$

i) Obtenga las tres ecuaciones de estado en la rep-U y muestre que son funciones homogéneas de orden cero. Con ayuda de estas ecuaciones de estado reescriba la ecuación fundamental en la forma de la ecuación de Euler $U = TS - pV + \mu N$.
ii) De estas ecuaciones de estado obtenga y grafique la correspondiente ecuación de estado térmica $p = p(T,V,N)$ de este sistema.
iii) De estas ecuaciones de estado obtenga y grafique la correspondiente ecuación $\mu = \mu(T,V,N)$ de este sistema.

iv) Obtenga y grafique el coeficiente de expansión térmico isobárico β.
v) Obtenga y grafique el coeficiente κ_T de compresibilidad isotérmica.
vi) Obtenga la capacidad térmica a volumen constante C_V como función de (T, V, N).
vii) Obtenga la capacidad térmica a presión constante C_p como función de (T, p, N).
viii) Verifique la relación $C_p - C_V = TV\beta^2/\kappa_T$ y determine el valor de $\gamma = C_p/C_V$.
ix) Obtenga la ecuación fundamental en la rep-S.
x) Obtenga la ecuación fundamental en la rep-F.
xi) Muestre que $U = U(S, V, N)$ es una función homogénea de primer orden.

7.2. Considere un sistema compuesto $A \cup B$, aislado. La ecuación fundamental para el sistema A es

$$S(U, V, N) = a\,(NVU)^{1/3}$$

y una ecuación similar es válida para el sistema B. Ambos sistemas están separados por una pared rígida, impermeable y adiabática. El sistema A tiene un volumen de $9 \times 10^{-6} m^3$ y consta de $3\ moles$. El sistema B tiene un volumen de $4 \times 10^{-6} m^3$ y consta de $2\ moles$. La energía total del sistema compuesto es de $80 joules$.
i) Grafique a la entropía total del sistema constreñido como función de

$$x = \frac{U_A}{(U_A + U_B)}.$$

ii) Si la pared interna, inicialmente adiabática, es transformada en diatérmica, relajando la constricción, y se permite que el sistema alcance el equilibrio. ¿Cuál es la energía de cada subsistema?

7.3. Determine el comportamiento en la presión de la capacidad térmica a presión constante. Esto es, de qué depende la derivada:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T.$$

Muestre que si el coeficiente de expansión térmico a presión constante $\beta = (1/v)(\partial v/\partial T)_p$, es

$$\beta = \frac{1}{T},$$

entonces la capacidad térmica a presión constante C_p es independiente de la presión.

(*Use las relaciones de Maxwell*)

7.4.

I) Suponga que en la rep-Y la ecuación fundamental es la parábola

$$Y(x) = 2x^2 - 2.$$

i) Grafíquela.
ii) Construya cuatro rectas que sean envolventes a la anterior parábola.
II) Suponga que en la rep-Y la ecuación fundamental $Y = Y(x)$, para valores de x positivos y negativos, es

$$Y(x) = \frac{1}{3}x^3.$$

i) Grafíquela.
ii) Construya al menos cuatro rectas que sean envolventes simétricas, dos a cada lado. Para ello, se requieren al menos de cuatro pares de números (Ψ,P).
iii) Realice la transformada de Legendre de la rep-Y a la rep-Ψ y grafíque $\Psi(P)$, sólo para valores reales.

7.5. Trabajando en la representación de la energía para un sistema puro, la ecuación fundamental $U = U(S, V, N)$ puede tener varias estructuras, por ejemplo, sabemos que es aditiva ante sus constituyentes cuando es un sistema compuesto, pero qué cuando la ecuación fundamental tiene dos contribuciones por separado del tipo:

$$U = U(S, V, N) = U_s(S, N) + U_v(V, N),$$

que separa la dependencia funcional; un término depende sólo de (S, N) y el otro sólo de (V, N). *(En mecánica es frecuente encontrar este tipo de dependencia ya que el hamiltoniano posee un término dependiente de los momentos* **p** *y otro dependiente de las coordenadas* **q** *y si aparecen mezcladas en un sólo término eso introduce un acoplamiento, una interacción).*

Sabemos que el jacobiano o el paréntesis de Poisson de las variables (S, V) en la representación de la energía es

$$\{S, V\}_U = 1.$$

¿Cuánto valen los paréntesis

$$\{S, T\}_U$$

$$\{p, V\}_U$$

y qué resultados implican?

7.6. Sea la ecuación fundamental

$$u = u(s, v) = as^2 - bv^2,$$

en donde $u = U/N$, $s = S/N$ y $v = V/N$.
i) Obtenga las tres ecuaciones de estado y muestre además que

$$\mu = -u.$$

ii) Haga ver que las ecuaciones de estado anteriores son consistentes con la ecuación de Euler $U = TS - pV + \mu N$.
iii) Obtenga la función energía libre de Helmholtz $f = u - Ts$.
iv) Obtenga a la entalpía $h = u + pv$.
v) Obtenga la energía libre de Gibbs $g = u - Ts + pv$ y grafique las isotermas en el espacio (g, p).
vi) De la ecuación de Gibbs-Duhem obtenga por integración a μ como función de (T, p) y compare con *v)*.
vii) Para diferentes valores de T y p, ¿es posible determinar cuál es el estado termodinámico que se realiza?

7.7. Uno de los métodos más precisos para determinar $\gamma = C_p/C_V$ es la medición de la velocidad de propagación del sonido. La rapidez de compresión y rarefacción en un medio al propagarse el sonido es tan grande que no da tiempo a que ocurra el intercambio térmico entre una parte del fluido y otra. Por ello es usual decir que el proceso de propagación del sonido es adiabático, es decir, que si C es la velocidad del sonido, entonces el sonido adiabático es

$$C_S^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = \frac{1}{\rho \kappa_S},$$

en donde la compresibilidad adiabática es

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_S.$$

La última expresión está en términos de la densidad de masa.
i) Muestre que *(use el método de los jacobianos)*

$$\kappa_S = \frac{C_V}{C_p}\kappa_T.$$

ii) ¿Qué pasa con las ondas de sonido si κ_T es negativa?
iii) ¿Qué ocurre con las ondas de sonido si C_p y κ_T divergen en los positivos, como pasa con van der Waals?
iv) Muestre que si consideramos al aire como un gas ideal

$$C_S^2 = \gamma\left(\frac{R}{\mu}\right)T,$$

en donde $\gamma = 1.41$ y $\mu = 28.9 gr/mol$, para el aire, a temperatura, $T = 273K$, muestre que $C = 332 m/s$.

v) Calcule el cambio de la velocidad del sonido en este medio, con la temperatura.

7.8. Sabemos que para el gas ideal la ecuación fundamental en la rep-S es

$$S = S(U,V,N) = N(\frac{S_0}{N_0}) + NR\ln\left\{\left(\frac{U}{U_0}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-5/2}\right\},$$

de la cual podemos obtener fácilmente la rep-U, esto es $U(S,V,N)$. Con esta información y la que se deriva de ella obtenga
i) la ecuación fundamental en la rep-F.
ii) la rep-G.
iii) la rep-H.
iv) la rep-Ψ.

7.9. En una cavidad de volumen V tenemos radiación electromagnética en equilibrio a temperatura T. Disponemos de la siguiente información:
a) Que la presión ejercida por la radiación es

$$p = \frac{u(T)}{3}.$$

b) La ley de Stefan-Boltzmann que nos dice que la energía interna por unidad de volumen, $u = U/V$, es una función sólo de la temperatura

$$u = aT^4.$$

i) Reescriba esta información el la rep-s

Es claro que la ecuación de Gibbs-Duhem por unidad de volumen es

$$ud\left(\frac{1}{T}\right) + d\left(\frac{p}{T}\right) = \left(\frac{N}{V}\right)\left(\frac{\mu}{T}\right),$$

en donde $n = (N/V)$ no sabemos exactamente a qué corresponde.
ii) Con el resultado de *i)*, ¿ Cuál es el valor de la diferencial $d(\mu/T)$? ¿Es posible asignar el valor $\mu = 0$, para la radiación en equilibrio térmico?

iii) De la correspondiente ecuación de Euler para la entropía por unidad de volumen, $s = S/V$, y con la suposición de que $\mu = 0$, determine que la ecuación fundamental en la rep-s para la radiación es

$$s = s(u) = \frac{4}{3}a^{1/4}u^{3/4}.$$

iv) Es posible hacer una transformación de Legendre para obtener la función: energía libre de Gibbs, por unidad de volumen $g = G/V$, determínela.

v) Si el trabajo químico requerido para modificar la densidad de partículas es $\delta w = -\mu d(N/V)$, ¿cuál es la consecuencia del anterior inciso?

7.10. Sea un sistema termodinámico mezcla multicomponente de **k** compuestos químicos estables. Suponga que hay **n** fases diferentes. Suponga que no hay reacciones químicas.
i) Cuente cuántas condiciones de equilibrio es necesario imponer.
ii) Obtenga la regla de las fases de Gibbs —para estas sustancias no reaccionantes— que nos dice que el número de grados de libertad **f** es: $\mathbf{f} = 2 + \mathbf{k} - \mathbf{n}$.
iii) Ejemplifique para una sustancia pura, lo que esta regla quiere decir.
iv) Considere que en agua (H_2O), se tiene una solución de KCl y $NaCl$. Si además de este líquido, están presentes cristales y vapores ¿cuántos grados de libertad tiene este sistema?

7.11. Al igual que en el problema **3.30**, consideremos la función: entropía, del gas ideal, dada por la ecuación (7.20). Calcule la diferencia de entropía $\Delta S = S_f - S_i$ entre dos estados, final e inicial, generados de los siguientes procesos:

i) Si un mol de gas ideal, a temperatura T, realiza una expansión libre del volumen V al volumen $2V$.

ii) Suponga dos gases ideales diferentes, cada uno a temperatura T y de medio mol, ocupando un volumen V en recipientes separados. Una ambos recipientes y permita el mezclado de ambos gases.

iii) ¿Qué sucede si mezclamos, como en el inciso anterior, dos gases ideales pero iguales?

...usted de todos modos
no sabe ni imagina
qué sola va a quedar
mi muerte
sin su vida..."Poemas de otros" de Mario Benedetti.

Capítulo ocho
Transiciones de fase

Si no aprecias lo que no tiene utilidad alguna
no puedes empezar a hablar de lo que puede ser utilizado.
Chuang Tse.

Al final del capítulo siete obtuvimos las consecuencias de aplicar el criterio de equilibrio y estabilidad. De las condiciones de equilibrio $\delta S = 0$*, encontramos que entre una y otra parte del sistema, las temperaturas, las presiones y los potenciales químicos tienen que ser iguales. Y de la estabilidad termodinámica* $\delta^2 S < 0$*, resultó que es necesario que la capacidad térmica a volumen constante,* c_v*, así como la compresibilidad isotérmica,* κ_T*, deben ser positivas. Consecuentemente si* c_v *y* κ_T *son negativas, el sistema es inestable termodinámicamente y no se realizarán los estados que tengan ese comportamiento. La frontera entre una región y otra corresponde a las condiciones* $c_v = \infty$*,* $\kappa_T = \infty$ *que son los valores que* c_v *y* κ_T *toman sobre la curva espinodal. Esto significa que el sistema termodinámico en la vecindad de la espinodal se encuentra en un estado de equilibrio metaestable para el cual las susceptibilidades termodinámicas,* c_v *y* κ_T*, se hacen más y más grandes. Un sistema con valores grandes en las susceptibilidades es muy sensible a cualquier perturbación externa, o interna como una fluctuación, por lo que el sistema homogéneo responderá rápidamente pasando al estado estable rompiéndose en dos o más regiones, transformándose en un sistema heterogéneo. Así resultan las transiciones de fase, por ejemplo, de líquido a vapor y su coexistencia, de una estructura cristalina a otra, de un conductor normal a un superconductor, de un ferromagneto a un paramagneto, etc. Pero estos ejemplos de transiciones que se han mencionado no son todos ejemplos equivalentes, tenemos varios tipos de transiciones de fase y también diferentes herramientas para describirlas. Por ejemplo, en la* **clasificación de Ehrenfest** *tenemos las transiciones de fase de primer orden, las de segundo orden, etc. y paralelamente tenemos las* **transiciones de fase orden-desorden de Landau**, *que introduce el concepto de* **parámetro de orden** *y expresa los potenciales termodinámicos como un desarrollo en series de*

potencias de dicho parámetro. El tipo de desarrollo y la característica física del parámetro de orden depende de la naturaleza de la transición en el sistema. También es posible establecer la correspondencia entre las transiciones de fase orden-desorden de Landau y las transiciones de primer orden y las de segundo orden de Ehrenfest. La teoría de Landau es una teoría fenomenológica y sin embargo proporciona una imagen física, conceptualmente enriquecedora de estos fenómenos.

Lev Davidovich Landau

§47. Ecuación de Clausius-Clapeyron

Consideremos un sistema compuesto de dos partes, por ejemplo dos fases, un líquido en equilibrio con su propio vapor. Ambos se encuentran en contacto térmico y tienen la misma temperatura, así como también la misma presión. La superficie de separación entre ambas fases, en el caso de la coexistencia líquido-vapor, es el menisco a través del cual se está evaporando el líquido y también a través del cual se está recibiendo al vapor que condensa.

Entonces, los números de partículas asociadas a cada fase pueden cambiar, y la condición de equilibrio químico dice que los potenciales químicos de las dos fases deben ser iguales, esto es

$$\mu'(T,p) = \mu''(T,p). \tag{8.1}$$

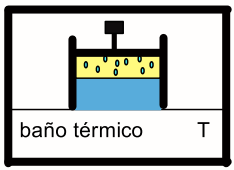


Fig.(8.1) Sistema de dos fases en equilibrio térmico, en contacto con un baño que controla la entrada de calor. Y con pesas para aumentar o disminuir la presión.

Es claro que esta imposición establece una particular relación entre la temperatura, T, y la presión, p, válida sólo para aquellos estados en los que las dos fases coexisten. Esto es, hemos obtenido una reducción en el número de grados de libertad puesto que dada la temperatura T, la presión a la que coexisten las dos fases de una sustancia pura está determinada por (8.1). Así que la presión de coexistencia de dos fases es la función

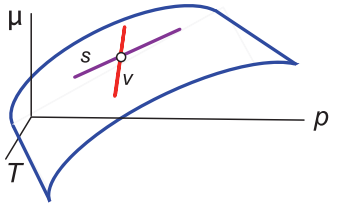
$$p_{coex} = p(T).$$

Su forma funcional se desconoce, pero podemos construir la *ecuación de Clausius-Clapeyron* que es una ecuación diferencial que nos dice cuáles son las cantidades que debemos medir para conocer esa forma funcional. En §32. empleamos el viejo método de los procesos cíclicos para obtener la ecuación de Clausius-Clapeyron, ahora la obtendremos de nuevo y derivaremos de ella algunas cosas más. Recordemos que el potencial químico es el potencial de Gibbs por partícula $\mu(T,p) = G(T,p,N)/N = g(T,p)$, y en esta rep-$g$, las variables independientes son justamente aquellas que al experimental le interesa controlar, que son las dos variables intensivas (T,p). También recordemos que la ecuación de Gibbs-Duhem nos permite expresar a la diferencial del potencial químico, en términos de los cambios en T y p, es decir

$$d\mu = -sdT + vdp.$$

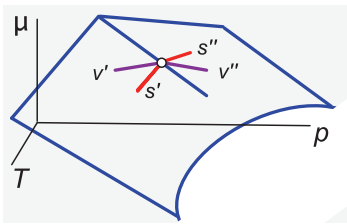
Vemos entonces que al derivar μ, podemos conocer tanto a la entropía $s = -(\partial\mu/\partial T)_p$, como al volumen $v = (\partial\mu/\partial p)_T$, simplemente derivando a la superficie $\mu = \mu(T,p)$.

Pero la superficie que contiene la información acerca de la coexistencia de dos fases debe ser diferente, de manera que muestre en regiones diferentes, entropías y volúmenes diferentes. Por ejemplo, la presencia de una arruga en la superficie permite asociar derivadas



El potencial químico $\mu = \mu(T, p)$ tiene toda la información termodinámica. La derivada en cada punto de la superficie nos dice el valor de s y de v.

diferentes a cada lado de la arruga, pero además tenemos la condición de equlibrio entre fases, esto implica que la superficie debe ser contínua en la arruga $\mu' = \mu''$. Así que debemos considerar que en la arruga hay una discontinuidad en la primera derivada. Justamente las magnitudes de la discontinuidad son las cantidades que mide el experimental y que aparecen en la ecuación de Clausius-Clapeyron.



Si la superficie muestra una arruga, tendremos una transición de fase.

Definamos la diferencia de potenciales químicos, entre una región y otra, como

$$\Delta\mu = \mu' - \mu''.$$

Si ambas regiones se asocian a estados físicamente diferentes, la diferencia $\Delta\mu$ podrá tener cualquier valor, pero si esos estados coexisten en equilibrio, entonces

$$\Delta\mu = \mu' - \mu'' = 0.$$

¿Qué ocurre con la coexistencia si modificamos los valores de T y p, a lo largo de la línea de coexistencia a lo largo de la arruga? Si hay cambios en T y en p los cambios no son arbitrarios y deberán cumplir con:

$$d\Delta\mu = -\Delta s\, dT + \Delta v\, dp = 0. \tag{8.2}$$

La presión de coexistencia p_{coex} debe satisfacer la ecuación que resulta de (8.2). Agrupando las diferenciales dT y dp obtenemos

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{(s' - s'')}{(v' - v'')} = \frac{\lambda}{T\Delta v}, \tag{8.3}$$

que es la ecuación de Clausius-Clapeyron. Una manera de leer esta ecuación, consiste en expresarla en términos de las derivadas del potencial químico, es decir:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = -\frac{\Delta(\partial\mu/\partial T)_p}{\Delta(\partial\mu/\partial p)_T}$$

En la ecuación (8.3) aparecen las cantidades que deben ser medidas por el experimental: $\lambda = T\Delta s$, que es el calor latente asociado a la transición que se realiza a temperatura constante T y la diferencia de volúmenes entre ambas fases en coexistencia.

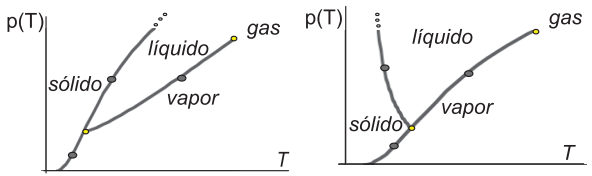


Fig.(8.2) y Fig.(8.3) Aquí tenemos la gráficas (T, p) de sustancias puras. Casi son iguales, salvo por la línea de coexistencia sólido-líquido, la de la izquierda con pendiente positiva que es el comportamiento usual y a la derecha con pendiente negativa, como se comporta el agua en coexistencia con su hielo-I.

En la *Fig.(8.2)* se ha dispuesto la información termodinámica, en el espacio (T, p), de una sustancia común, ahí se han señalado los valores de T y p en donde el sistema se encuentra en una sola fase. Se ha señalado con puntos negros un típico estado en donde coexisten dos fases, justo en las regiones frontera: sol-liq, liq-vap y sol-vap. En este caso vemos también que dada una temperatura, a nuestra elección, queda automáticamente fija la presión a la que coexisten dos fases.

En la *Fig.(8.2)* aparecen también dos puntos vacíos que señalan estados de particular interés. Uno, fácil de reconocer pues corresponde al punto triple que representa al estado en donde las tres fases sol-liq-vap, coexisten. Para localizar este punto no tenemos elección ya que el número de grados de libertad se ha reducido al mínimo, que es cero, al imponer la condición de equilibrio de las

tres fases que es:

$$\mu'(T,p) = \mu''(T,p) = \mu'''(T,p). \tag{8.4}$$

El otro punto vacío se encuentra al final de la curva de coexistencia liq-vap, el punto crítico, del que ya hemos sabido desde el *tercer capítulo*.

Antes de extraer más información de la ecuación de Clausius-Clapeyron, veamos por qué se dice que describe a las transiciones de fase de primer orden y veamos también de qué manera se obtienen las transiciones de fase de segundo orden y obviamente las de más alto orden, si llegaran a existir. Ya vimos que en el caso de la coexistencia de fases, debido a que mientras coexisten, la temperatura y la presión permanecen constantes, resulta natural elegir al potencial químico o al potencial de Gibbs $\mu = g$ como la superficie con toda la información termodinámica del sistema. Y un cambio en este potencial resulta ser

$$d\mu = -sdT + vdp, \tag{8.5}$$

por ello, las ecuaciones de estado en esta representación son las primeras derivadas parciales del potencial de Gibbs, a saber

$$s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \tag{8.6a}$$

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T. \tag{8.6b}$$

Por otro lado, la ecuación de Clausius-Clapeyron hace evidente que necesitamos conocer la diferencia de entropías y de volúmenes, Δs y Δv, entre las fases, y éstas son fácilmente medibles. Podemos también reconocer que fases tan diferentes como lo son la sólida, la líquida y la gaseosa, estarán representados por regiones diferentes sobre la superficie $\mu(T,p)$ y que la primera derivada de esta función nos dará la entropía o el volumen por partícula, asociada a cada fase.

Pero cuando las fases coexisten, el potencial de Gibbs o el potencial químico, $\mu_i(T,p) = \mu_j(T,p)$, tiene el mismo valor numérico en la frontera de cada fase i y j, y la condición de equilibrio químico es la condición de continuidad de esta función, pero no de sus derivadas, porque la superficie tiene derivadas diferentes en la región i, y en la región j. Así que resulta claro por qué se les llaman **transiciones de fase de primer orden**, porque existe una discontinuidad en la primera derivada de $\mu(T,p)$. La magnitud de esta discontinuidad en la derivada en la superfice,es medida por las diferencias

$$\Delta v = (v_{vap} - v_{liq}) = \left(\frac{\partial \mu_{vap}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_{liq}}{\partial p}\right)_T = \Delta\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T \tag{8.7a}$$

y

$$\Delta s = (s_{vap} - s_{liq}) = \left(\frac{\partial \mu_{vap}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_{liq}}{\partial T}\right)_p = \Delta\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \qquad (8.7b)$$

que determinan la pendiente de la curva de coexistencia.

Regresemos a la ecuación de Clausius-Clapeyron y veamos tres posibles casos.

I) Consideremos en primer lugar la coexistencia del líquido con su propio vapor, así que debe ser válida la ecuación

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{(s_{vap} - s_{liq})}{(v_{vap} - v_{liq})} = \frac{\lambda}{T\Delta v}, \qquad (8.8)$$

en donde $\lambda = T\Delta s > 0$, ya que se requiere ceder calor al líquido para evaporarlo y consecuentemente la entropía del vapor es mayor que la del líquido, $s_{vap} > s_{liq}$. Y por razones muy claras también tenemos que los volúmenes por partícula satisfacen la relación $v_{vap} > v_{liq}$. Consecuentemente, la pendiente de la presión de coexistencia contra la temperatura será positiva $(dp/dT)_{coex} > 0$, esto implica que la temperatura de ebullición se incrementa al incrementar la presión, comportamiento que es común a la *Fig.(8.2)* y a la *Fig.(8.3)* pero sólo en la coexistencia del líquido con su propio vapor.

Ejemplo

Suponga que se requiere de $\Delta\epsilon = (1/20)$ de ev para liberar una molécula de la superficie de su propio líquido, que se encuentra a temperatura y presión ambiente, calcule cuánto vale el calor latente de vaporización.

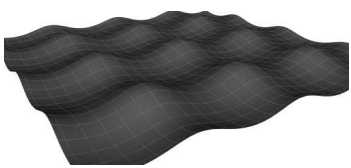


Fig.(8.4)

Supongamos lo más simple y elemental, es decir: si $\Delta\epsilon$ es la cantidad de energía necesaria para liberar a una molécula del líquido en bulto y si hay N_a moléculas en un mol, que es el número de Avogadro, entonces, la cantidad de energía para liberar a todas las moléculas es el calor latente de vaporización por mol, o sea

$$\lambda_{vap} = N_a \Delta\epsilon.$$

Recuerde que: $ev = 1.602 \times 10^{-12}\, erg, 1 erg = 10^{-7} J, 1 cal = 4.180 J$.

Entonces,

$$\lambda_{vap} \sim 6 \times 10^{23} \frac{part}{grmol}\left(\frac{1}{20}\right) 1.6 \times 10^{-12} \frac{erg}{part} = 4.8 \frac{kJ}{grmol};$$

o también,

$$\lambda_{vap} = 1.15 \frac{kcal}{grmol}$$

Más adelante daremos algunos datos de calores latentes de vaporización de varios líquidos y todos son del orden de miles de joules y algo similar ocurre en la sublimación, es decir, la evaporación del sólido. Ahora hagamos las cosas al revés: si conocemos que el calor latente de vaporización $\lambda = 82\ J/grmol$ *del helio-4, a una atmósfera de presión y una temperatura de* $4.2\ ^oK$*, ¿cuánta energía tenemos que invertir para sacar un átomo de helio-4 de su propio líquido? Comparando estos datos es de esperar que la cantidad de energía necesaria para sacar a un átomo de helio de su propio líquido resulte muy pequeña. Veamos:*

$$\Delta\epsilon = \frac{\lambda}{N_a} = \frac{82}{6} \times 10^{-23} \frac{J/grmol}{part/grmol} = 13.6 \times 10^{-23} J/part$$

$$\Delta\epsilon = 0.85 \times 10^{-3} \frac{ev}{part}.$$

Casi un milésimo de ev. Entonces cualquier débil perturbación, poco energética, como el simple hecho de iluminarlo para ver el menisco del líquido, puede sacar muchos átomos de helio de la superficie del líquido. Las frecuencias del espectro electromagnético que se encuentran en el intervalo entre $10^{12}\ Hz$ *y* $4.3 \times 10^{14}\ Hz$*, definen a la región infraroja. Ya que la energía de un fotón es* $\epsilon = h\nu$*, donde la constante de Planck es* $h = 6.626 \times 10^{-34}\ js$*, el intervalo de energías correspondiente al infrarojo está entre* $0.004\ ev$ *y* $1.7\ ev$*. De manera que la luz cuyo espectro está en el visible y que es empleada para iluminar y poder ver el débil y tenue menisco, y la superficie de separación entre el helio líquido y su vapor, tiene un contenido energético suficientemente alto para evaporar al helio rápidamente. También asociada al infrarojo de frecuencia* $4.3 \times 10^{14}\ ciclos/s$*, tenemos su longitud de onda que es* $\lambda = c/\nu = 7000\mathring{A}$ *y el átomo de helio tiene un diámetro del orden de* $0.6\mathring{A}$*.*

Ejemplo

Ya que estamos interesados en el orden de magnitud de ciertos procesos elementales veamos otro más que tiene que ver con la radiación cósmica de fondo. Sabemos que la radiación electromagnética de fondo satisface una distribución planckiana, distribución que obtendremos en el capítulo siguiente. Hornos a diferentes temperaturas emiten luz con una distribución en las frecuencias que depende de la temperatura, y asociada al cosmos tenemos que éste es un horno que actualmente se encuentra a una temperatura de 2.7^oK*, que resultó de la gran explosión de hace 15 mil millones de años y es claro que ahora el cosmos se ha enfriado. La función de Planck es la distribución de energía en las frecuencias del campo electromagnético en equilibrio térmico a temperatura T, con una forma de campana, cuyo máximo en las frecuencias* ν_m *varía con la temperatura. Hay una frecuencia asociada al máximo, y a esa temperatura la frecuencia asociada al máximo satisface la ley conocida como la ley de desplazamiento de Wien. Esto es, la energía del fotón asociado al máximo es:*

$$\epsilon = h\nu_m = 2.82144\ kT$$

y la energía evaluada a la temperatura de la radiación de fondo actual $T = 2.7^oK$*, vale*

$$\epsilon = 6.5 \times 10^{-4} ev;$$

es muy pequeña, lejos del infrarojo y localizada en las microondas, insuficiente para evaporar al helio, como se vió en el primer ejemplo. Justamente estas ondas

se detectaron al calibrar adecuadamente una antena receptora del satelite Echo (en el Project Echo), que era una esfera metálica para reflejar las señales y de un gran radio para que fuera apreciado a simple vista en una noche transparente. Arno Penzias y Wilson notaron un ruido electrónico que no podía ser eliminado aunque bajaran la temperatura de sus circuitos por debajo de los 2 ^oK y aún apuntando su radio-telescopio, de forma de cuerno, fuera del plano de la eclíptica o apuntando fuera del plano de la vía lactea, ese ruido mantenía sus características.

Ejemplo

En la discusión de los calores latentes, es importante ver la ley de Trouton que resulta de las observaciones experimentales en relación con los calores latentes de vaporización de varias sustancias a diferentes temperaturas de coexistencia líquido-vapor. Es importante porque ilustra la manera en la que se reunen evidencias experimentales de cosas que aún no aparecen definidamente, y en este caso la evidencia apunta hacia la tercera ley de la termodinámica.

sustancia	$\lambda(cal/mol)$	$T_v(K)$	λ/T_v
Na	*23,709.3*	*1,156.*	*20.5*
Ar	*1,560.7*	*87.3*	*17.8*
Kr	*2,163.*	*119.8*	*18*
N_2	*1,333.65*	*77.35*	*17.24*
I_2	*9,959.37*	*458.*	*21.7*
HCl	*3,538.*	*189.*	*18.7*
H_2O	*9,705.*	*373.5*	*20.8*
NH_3	*5,581.*	*239.7*	*23.3*
C_6H_6	*7,366.*	*353.3*	*20.8*
H	**10.99**	**20.268**	**0.6**
He	**19.6**	**4.2**	**4.6**

Tabla 8.1 Datos que exhiben la ley de Trouton y su desviación, que ocurre a bajas temperaturas.

Como se vió en el primer ejemplo, $\Delta\epsilon$ es la cantidad de energía necesaria para liberar a un átomo o molécula de su propio líquido, porque está interaccionando atractivamente con él. Así que podemos suponer que la profundidad del pozo del potencial intermolecular es aproximadamente $\Delta\epsilon$. Y el calor latente de vaporización λ, es proporcional a $\Delta\epsilon$. Pero esta vaporización ocurre a una temperatura T_v, a la cual el líquido y el vapor coexisten, que también es de esperar que sea proporcional a $\Delta\epsilon$. Así que la razón λ/T que aparece en la ecuación de Clausius-Clapeyron debe ser casi constante para todas las sustancias, independiente de $\Delta\epsilon$; esta es la ley de Trouton. De hecho los primeros signos de problemas o de comportamientos nuevos, diferentes de los esperados clásicamente, ocurren a bajas temperaturas y aparecen registrados en la Tabla (8.1), y son dos casos: el del hidrógeno y del helio, las demás sustancias tienen una razón ~ 20. Dewar, que fue el primero en licuar el hidrógeno, observó calores latentes de vaporización muy bajos comparados con lo predicho por la ley de Trouton. Este comportamiento en los calores latentes de las transiciones de fase tiene que ver con la tercera ley de W. Nernst, como veremos que ocurre a muy bajas temperaturas cuando los efectos cuánticos no son

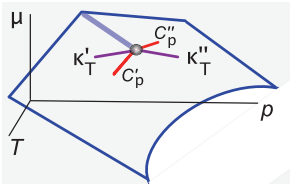
despreciables. También veremos este comportamiento más adelante en el caso de los superconductores y superfluidos.

Después de estos ejemplos de juguete podemos seguir con la discusión que nos llevará a las transiciones de fase de segundo orden. Sabemos que hay una temperatura límite en la coexistencia del liq-vap: la temperatura crítica, T_c. Al acercarse a la vecindad del punto crítico pero por debajo, a temperatura $T < T_c$, ambas fases empiezan a ser cada vez más y más parecidas: la densidad del líquido disminuye y la densidad del vapor aumenta. Y por supuesto que lo mismo ocurre en cuanto a las interacciones térmicas, ya que al acercarse al punto crítico, el calor latente de vaporización tiende a cero. De manera que si inocentemente sustituimos este comportamiento en la ecuación de Clausius-Clapeyron resulta una indeterminación de la que no podemos extraer información:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T_c} = \frac{0}{0}$$

a menos que usemos la regla de L'Hôpital. Ya que una de cualquiera de las dos variables independientes (T, p) puede emplearse como variable para acercarse al punto crítico, podemos aplicar la regla de L'Hôpital de dos maneras y así obtendremos las dos ecuaciones de Ehrenfest. Consideremos a T como la variable, entonces para eliminar la indeterminación derivamos arriba y abajo a presión constante

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T_c} = \frac{(\partial s_{vap}/\partial T)_p - (\partial s_{liq}/\partial T)_p}{(\partial v_{vap}/\partial T)_p - (\partial v_{liq}/\partial T)_p} = \frac{1}{T_c v_c}\,\frac{c_p^{vap} - c_p^{liq}}{\beta^{vap} - \beta^{liq}}.$$



Información termodinámica requerida en la vecindad del punto crítico, al final de la arruga.

Ya que al aproximarse al punto crítico las primeras derivadas son iguales entre si, entonces $v_{vap} = v_{liq} = v_c$, entonces una ecuación de Ehrenfest es

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T_c} = \frac{1}{T_c v_c}\left(\frac{\Delta c_p}{\Delta \beta}\right) = \tag{8.9}$$

que puede reescribirse como

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T_c} = -\frac{\Delta(\partial^2\mu/\partial T^2)}{\Delta(\partial^2\mu/\partial T\partial p)}.$$

De la ecuación (8.9) vemos que en la vecindad del punto crítico requerimos de comparar las capacidades térmicas y los coeficientes de dilatación térmica, que a su vez implica que las segundas derivadas del potencial son las que exhiben la discontinuidad. Por ello se denominan transiciones de fase de segundo orden.

De la misma manera, considerando a la presión como la variable, derivamos con respecto de la presión a temperatura constante y tenemos

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T_c} = \frac{(\partial s_{vap}/\partial p)_T - (\partial s_{liq}/\partial p)_T}{(\partial v_{vap}/\partial p)_T - (\partial v_{liq}/\partial p)_T},$$

cuyo denominador puede reescribirse en términos de la compresibilidad isotérmica y el numerador con ayuda de una relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -v\beta$$

que hemos puesto en términos del coeficiente de expansión térmico isobárico. Entonces, otra ecuación de Ehrenfest es

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T_c} = \frac{\Delta\beta}{\Delta\kappa_T} \tag{8.10}$$

que puede reescribirse como

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T_c} = -\frac{\Delta(\partial^2\mu/\partial p\partial T)}{\Delta(\partial^2\mu/\partial p^2)},$$

es decir, en términos de las segundas derivadas del potencial. De manera que requerimos de β, de κ_T y de c_p medidas para cada fase tan cerca como se quiera de la linea de vapor saturado, por un lado, y líquido saturado por el otro, así como de medidas cada vez más y más cerca del punto crítico. Dependiendo de la información experimental de que se disponga, usaremos una u otra de las ecuaciones de Eherenfest, ambas son equivalentes. Una tercera ecuación la obtenemos de la multiplicación de ambas, esto es:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)^2_{T_c} = \frac{1}{Tv_c}\left(\frac{c_p^{vap} - c_p^{liq}}{\kappa_T^{vap} - \kappa_T^{liq}}\right) \tag{8.11}$$

Más adelante, en otra sección dedicada a la termodinámica del helio-4 y la de los superconductores, veremos la aplicación de estas ecuaciones de Eherenfest, ya que Ehrenfest las obtuvo justo para estudiar estos sistemas físicos.

Estas ecuaciones son de utilidad en la vecindad de un punto crítico, cuando las fases que coexisten son cada vez más similares termodinámicamente. Note que para que estas dos fases puedan distinguirse es necesario que la temperatura de coexistencia T sea menor que la crítica.

En resúmen, para las transiciones de fase de segundo orden no hay calor latente y el volumen no varía porque las primeras derivadas del potencial de Gibbs son iguales, por ello tuvimos necesidad de la regla de L'Hôpital para generar las segundas derivadas que sí exhiben una discontinuidad, un salto en las fases: la capacidad térmica c_p, el coeficiente de expansión térmico isobárico β y la compresibilidad isotérmica κ_T, realizan saltos. Todas estas propiedades están en términos de segundas derivadas del potencial, por ello se denominan transiciones de fase de segundo orden. La conexión entre estos saltos y la pendiente de la curva de coexistencia es a través de las ecuaciones de Ehrenfest.

II) Regresemos a las transiciones de fase de primer orden. En el caso de la coexistencia sólido-líquido, para fundir todo el sólido es necesario cederle calor, esto implica que el calor latente de fusión es positivo, $\lambda = T\Delta s > 0$, y consecuentemente la entropía del líquido es mayor que la del sólido, $s_{liq} > s_{sol}$.

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{(s_{liq} - s_{sol})}{(v_{liq} - v_{sol})} = \frac{\lambda}{T\Delta v}$$

En cambio, para la mayoría de las sustancias los volúmenes, satisfacen la relación $v_{liq} > v_{sol}$, que implica que la densidad del sólido es mayor que la del líquido, por ello: el sólido no flota en su propio líquido, la pendiente de la curva de saturación es positiva y la temperatura de fusión se incrementa al aumentar la presión. Pero también puede ocurrir que $v_{sol} > v_{liq}$, que implica que la densidad del sólido es menor que la del líquido, y por ello: el sólido flotará en su propio líquido, la pendiente de la curva de saturación es negativa y la temperatura de fusión disminuye al aumentar la presión. Esto ocurre con el agua y el hielo en coexistencia. A nivel del mar sus densidades difieren casi en un 10% y esto implica que el hielo que vemos flotando es sólo un 10% del total de hielo, el 90% restante está bajo el nivel del agua. También ocurre que si sometemos al hielo a un aumento isotérmico en la presión lo fundiremos, como se ve en la *Fig.(8.3)*.

Ejemplo

Apliquemos la ecuación de Clausius-Clapeyron al caso de la fusión del hielo-1.

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat} = \frac{(s_{liq} - s_{sol})}{(v_{liq} - v_{sol})} = \frac{1}{T}\frac{\lambda}{(v_{liq} - v_{sol})},$$

en donde λ es el calor latente de fusión, $80\ cal/gr$, a la temperatura de 273^oK, y una atmósfera de presión. En esta fusión de un gramo de hielo, el volumen pasa de $1.091\ cm^3$, a $1cm^3$ de agua al final de la fusión y la diferencia de volúmenes es

$$(v_{liq} - v_{sol}) = -0.091\ cm^3;$$

el volumen disminuyó como resultado de esta transferencia de calor, su entropía aumentó y entonces

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat} = \frac{1}{273}\frac{80}{(-0.091)}\frac{cal}{^oKcm^3} = -3.22581\frac{cal}{^oKcm^3}.$$

Podemos hacer más cercano a la intuición este resultado si expresamos las calorías en atmósferas, es decir: $1cal = 42.7\ atm\ cm^3$, para obtener

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat} = -137.742\ \frac{atm}{^oK}.$$

Esta expresión nos dice en cuánto debemos aumentar la presión si queremos disminuir la temperatura de coexistencia en un grado. Como se ve, la pendiente es enorme, aunque será mejor hacer un cálculo explícito acerca de las presiones que podemos lograr.

Ejemplo

¿Qué presión se aplica al estar parados con patines de hielo? Una persona de masa de $70\ kg$ pesa aproximadamente $F = 700\ N$, al menos cada pie ejercerá una fuerza de $350\ N$ sobre el hielo. Pero los patines tienen un área muy pequeña, tal vez de $A = 40\ cm \times 1\ mm = 4\ cm^2 = 4 \times 10^{-4}\ m^2$. Así que la presión será

$$p = \frac{F}{A} = 87.5 \times 10^4 \frac{N}{m^2},$$

y una atmósfera de presión es $atm = 101,325\ N/m^2 \sim 1 \times 10^5 N/m^2$, así que la presión ejercida por cada pie es $p \sim 8.75\ atm$. Una presión de esta magnitud es totalmente insuficiente para licuar el hielo en la vecindad de la cuchilla. Hay un efecto adicional que Faraday mismo observó, la superficie de hielo está cubierta por una capa de agua.[117]

III) Finalmente la sublimación de una sustancia, la coexistencia del sólido con su propio vapor está dada por la misma ecuación de

[117] *Melting below zero*, J. S. Wettlaufer - J. G. Dash, Scientific American, February 2000. Donde lo demuestran pero sin mencionar a Faraday. Ver también http://www.sissa.it/cm/sp/course/refs.html

Clausius-Clapeyron, pero modificada en sus subíndices:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{(s_{vap} - s_{sol})}{(v_{vap} - v_{sol})} = \frac{\lambda}{T\Delta v}.$$

Veamos ahora una aplicación de esta última ecuación. Sabemos que para evaporar un sólido se requiere que $\lambda > 0$, y si la sublimación ocurre a baja presión tendremos que el volumen específico del sólido es depreciable frente al volumen específico del vapor $v_{vap} >> v_{sol}$. Entonces podemos hacer la siguiente aproximación

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{\lambda}{Tv_{vap}} = \frac{\lambda p}{RT^2},$$

en donde la última igualdad resultó porque la presión es tan baja que podemos suponer que el vapor se comporta como un gas ideal, o sea que $v_{vap} \sim RT/p$. Reescribiendo la ecuación de Clausius-Clapeyron para este caso y en esta aproximación, tenemos

$$\frac{dp}{p} = (\frac{\lambda}{R})\frac{dT}{T^2} = -(\frac{\lambda}{R})d(\frac{1}{T}).$$

Esta ecuación puede ser integrada inmediatamente resultando

$$p_{sat}(T) = p_0 e^{-\lambda/RT}.$$

La solución muestra una dependencia con la temperatura inicialmente rápida, pero a temperaturas altas la variación es más lenta y tiende asintóticamente a un valor constante como se ilustra en la *Fig.(8.5)*.

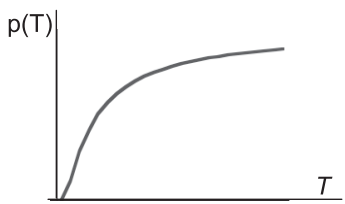


Fig.(8.5) Relación presión-temperatura para la coexistencia sólido-vapor.

De hecho esta función se ha usado en este texto para construir por secciones las gráficas, (8.2) y (8.3), que indican las diferentes regiones de coexistencia sólido-líquido-vapor, tanto para el agua como para otras sustancias y más adelante lo haremos para el helio.

IV) Finalmente podemos preguntarnos por la posible coexistencia de las tres fases, sólido-líquido-vapor, de una sustancia pura. Para que las tres fases se encuentren en equilibrio es necesario que se cumplan las condiciones de equilibrio

$$\mu_{vap}(T,p) = \mu_{liq}(T,p) = \mu_{sol}(T,p). \tag{8.4}$$

Recordemos que si tenemos una sustancia pura, esto es, una sola especie química y una sola fase, necesitamos de dos variables independientes (T,p) para determinar el estado de equilibrio termodinámico. En cambio, si para esa misma sustancia pura tenemos dos fases en equilibrio tiene que cumplirse la condición de equilibrio dada por la ecuación (8.1), reduciéndose el número de grados de libertad de dos a uno, puesto que la temperatura determina la presión de coexistencia de las dos fases $p_{coex} = p(T)$. Y cuando coexisten tres fases, la ecuación (8.4) impone dos condiciones sobre las dos variables independientes. Entonces hay cero grados de libertad y un valor único de T y de p en el que tres fases cualesquiera que sean coexisten, y a este estado se le llama el *Punto Triple*, $\mathbf{P_t}$. Este resultado corresponde a un caso particular de la *Regla de las Fases de Gibbs* para un sistema químico multicomponente, regla que obtuvimos al final del *capítulo siete*. Sólo falta indicar algúnos ejemplos más en relación con la coexistencia de tres fases de una sustancia pura. Por ejemplo, el agua exhibe varias estructuras cristalinas como se ve de la *Fig.(7.11)*, y por ello exhibe varios puntos triples: cuando coexisten tres diferentes estructuras cristalinas, cuando coexisten dos estructuras cristalinas y el agua y finalmente cuando coexisten el hielo-I, el agua y su vapor. Para una sustancia pura de una sola componente química el número máximo de fases en coexistencia es de tres. No pueden ser más, esto se ilustra claramente en la *Fig.(7.11)* que muestra las fases del agua.

En particular el punto triple *sol-liq-vap* del agua, es un punto de refencia para calibrar los termómetros, pero antes recordemos que se definió el 0^oC, cuando a presión de una atmósfera el hielo-I coexiste con su propio líquido, y a la misma presión de una atmósfera se definió el 100^oC, cuando el líquido —agua— coexiste con su propio vapor, como se señala en la *Fig.(8.6)*.

También de la *Fig.(8.6)* se observa que el punto triple se encuentra a una presión menor, muy cerca del 0^oC, pero la presión en el punto triple es de $4.58\ mmHg$ o en atmósferas vale $p_t = 6.02\times10^{-3}atm$, casi un milésimo de atmósfera. La temperatura en el punto triple es $T_t = 273.16\ K$ o en la escala Celsius 0.01^oC. Con estos datos podemos calcular la pendiente de la curva de coexistencia $sol - liq$. La figura no indica con justicia la pendiente de la linea de coexistencia

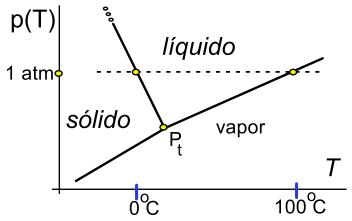


Fig.(8.6) Punto triple del agua.

$sol - liq$, el dato es importante y resulta ser aproximadamente de

$$\left(\frac{dp}{dT}\right) = -99.39\frac{atm}{^oK}.$$

Las pendientes de la presión de coexistencia entre cada uno de los pares de fases, evaluadas en el punto triple no son arbitrarias. Consideremos las tres fases de una sustancia pura, denotándolas por los subíndices 1, 2 y 3. Las pendientes de la presión de coexistencia entre dos fases está dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron, pero en el caso de coexistencia de tres fases de una sustancia pura puede deducirse un relación entre las derivadas. Sean las condiciones de equilibrio

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$$

cuya diferencial satisface

$$d\mu_1 = d\mu_2 = d\mu_3$$

y ya que $d\mu = -sdT + vdp$, tenemos que

$$-s_1dT + v_1dp = -s_2dT + v_2dp = -s_3dT + v_3dp$$

que sólo es válida cuando las tres fases están en equilibrio. De la primera igualdad, que es la coexistencia de las fases 1 y 2, se obtiene que

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{12} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

de la coexistencia de las fases 2 y 3, se tiene que

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{23} = \frac{s_3 - s_2}{v_3 - v_2}$$

y de 3 y 1, cíclicamente,

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{31} = \frac{s_1 - s_3}{v_1 - v_3}$$

De estas ecuaciones se obtiene de inmediato que

$$(v_2 - v_1)\left(\frac{dp}{dT}\right)_{12} + (v_3 - v_2)\left(\frac{dp}{dT}\right)_{23} + (v_1 - v_3)\left(\frac{dp}{dT}\right)_{31} =$$
$$= s_2 - s_1 + s_3 - s_2 + s_1 - s_3 = 0,$$

que dicho en palabras implica que los calores latentes de cada una de las transiciones en equilibrio, suman cero:

$$\lambda_{12} + \lambda_{23} + \lambda_{31} = 0. \tag{8.12}$$

§48. Estados estables, metaestables y curva espinodal

Hemos visto que la ecuación de estado de van der Waals, por ser una ecuación cúbica en el volumen molar v y a temperatura menor que la temperatura crítica, tiene una estructura del tipo señalado en la *Fig.(8.7)*.

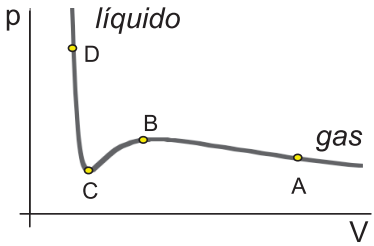


Fig.(8.7) Isoterma de van der Waals cuando $T < T_c$.

De esta isoterma podemos reconocer la región asociada al líquido representada por el estado D, que sometido a fuertes cambios de presión dificimente reduce su volumen, entonces la compresibilidad isotérmica κ_T es pequeña. En el otro extremo de la isoterma en donde la pendiente tiene un valor pequeño, el sistema se comporta como un gas ya que pequeños cambios en la presión producen cambios notables en el volumen, lo cual corresponde a una compresibilidad isotérmica κ_T alta. Un típico estado sobre la isoterma asociado al gas se representa por el punto A. Ya sabemos que mientras la isoterma tenga pendiente negativa la compresibilidad isotérmica κ_T será positiva y esos estados son termodinámicamente realizables. Los que no se realizan son aquellos estados entre los puntos

señalados entre B y C, porque la isoterma tiene pendiente positiva y κ_T es negativa. Pero cómo es posible que una misma isoterma conecte estados realizables en la región líquido con estados realizables en la región gas, a través de estados no realizables. Debe ocurrir algo entre ambas regiones y hemos recordado lo anterior para poder examinar la isoterma de van der Waals a la luz de los potenciales termodinámicos.

Consideremos el potencial de Gibbs por partícula

$$g = G(T, p, N)/N = \mu(T, p)$$

cuya diferencial

$$d\mu = -sdT + vdp$$

puede ser integrada a lo largo de la isoterma. Esto es:

$$\mu(T, p) = \mu(T, p_A) + \int_{p_A}^{p} vdp \tag{8.13}$$

desde un estado inicial A, localizado en la región gas, hasta un estado arbitrario pero sobre la misma isoterma. Aunque la integral no puede realizarse ya que no es posible conocer al volumen como función, pero sí podemos hacer una integración gráfica sumando las áreas, siempre que se invierta la isoterma en el espacio (v, p) a la que corresponde en el espacio (p, v). Entonces pasaremos de ver a la isoterma como se ve en la *Fig.(8.7)*, a verla como se indica en la *Fig.(8.8)*.

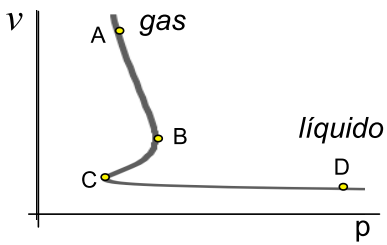


Fig.(8.8) Inversión de la isoterma de van der Waals de la Fig.(8.7).

En la *Fig.(8.8)* hemos tomado al estado A como el estado de referencia para la evalución del potencial químico μ_A, justo iniciando en la región asociada al gas. Si ahora la presión se aumenta, $dp > 0$, pero manteniendo constante la temperatura, el área bajo la curva aumenta, μ crece, hasta que se llega al valor μ_B. Y continuando a lo largo de la isoterma desde B hasta C, los cambios en la presión son

negativos, $dp < 0$, y el área bajo la curva es negativa, disminuyendo el valor de μ_B hasta su valor en el estado señalado por μ_C. Finalmente, a lo largo del segmento $\overline{CD}$, el valor del potencial químico se incrementa de nuevo hasta el valor μ_D justamente en la región en la que el sistema se comporta como un líquido. Con esto hemos construido el potencial químico o el potencial de Gibbs por mol, que tiene toda la información termodinámica del gas de van der Waals. Ahora tenemos que examinar a $\mu(T, p)$ que, como se ve de la *Fig.(8.9)*, tampoco es una función.

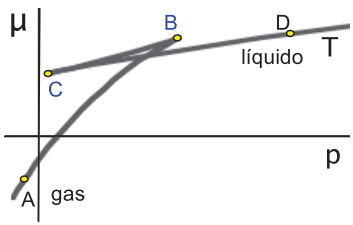


Fig.(8.9) El potencial químico $\mu = \mu(T, p)$ resulta de la integral de la isoterma de van der Waals de la Fig.(8.8).

La primera observación es que tal vez de esta gráfica no se aprecie el cambio de signo en la curvatura, pero se puede demostrar —ahora lo haremos— que la curvatura de los segmentos $\overline{AB}$ y $\overline{CD}$, debe ser opuesta a la del segmento $\overline{BC}$. Esto es así porque la compresibilidad isotérmica κ_T, cambia de signo sobre la isoterma de van der Waals, entonces la curvatura dada por la segunda derivada también.

$$\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T .$$

Otra observación resulta de lo siguiente: si la μ de la figura tiene toda la información de van der Waals y es válida para una temperatura fija, entonces podemos fijar un valor de la presión y decir cuál es el estado que se realiza. Aquí vemos que fijada la temperatura, hay valores de la presión en donde el sistema no tiene elección, por ejemplo a la izquierda de p_C y a la derecha de p_B, se realiza un y sólo un estado localizado en la región asociada a la fase gas o a la fase líquido. Pero hay un intervalo de presiones $p_C < p < p_B$ (por supuesto que es natural que esto ocurra como ha sido típico de van der Waals), en donde el sistema tiene tres posibles valores de μ y todos diferentes.

Claro que tenemos argumentos para descartar aquellos estados que no se realizan. Ya que el sistema busca los mínimos del potencial, es natural que si hay tres posibles valores de μ, el estado asociado al valor menor corresponde al equilibrio estable, si se realiza el intermedio, el estado es metaestable, y finalmente, no es posible que el sistema se encuentre en el valor mayor ya que para esos estados la compresibilidad isotérmica es negativa y el estado asociado a ese máximo, es inestable. Las observaciones anteriores pueden describirse mediante un potencial químico μ con una estructura como la que se indica en las *Fig.(8.10a)* y *Fig.(8.10b)*. Más adelante la teoría de L. Landau nos permitirá hacer la proposición adecuada del potencial termodinámico y, con las condiciones de equilibrio y estabilidad, determinaremos los estados que se realizan.

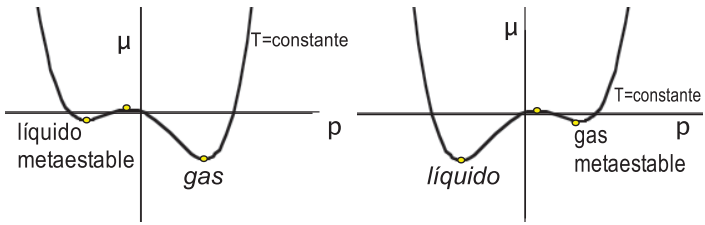


Fig.(8.10a) y (8.10b) Los mínimos del potencial químico $\mu = \mu(T, p)$, determinan el estado estable o metaestable, que se realiza.

§49. Fenómenos críticos de van der Waals

Los argumentos que se dieron para que el potencial químico de van der Waals exhibiera esa estructura fueron gráficos, sin embargo veremos que la gráfica de μ puede obtenerse introduciendo toda la información en la energía libre de Gibbs, tomando al punto crítico como estado de referencia. Entonces tomemos la información relevante. Como vimos en el *capítulo tres*, la ecuación de estado térmica de van der Waals, esto es, la presión reducida, $\pi = p/p_c$ es

$$\pi(\tau, \omega) = \frac{8\tau}{(3\omega - 1)} - \frac{3}{\omega^2},$$

en donde $\tau = T/T_c$ es la temperatura reducida y $\omega = v/v_c$ es el volumen reducido. Y la energía interna por mol

$$u = u_0 + c_v T - \frac{a}{v};$$

puede escribirse también en términos de las variables reducidas si recordamos que las constantes de van de Waals están conectadas con los valores críticos mediante las expresiones obtenidas en el *capítulo tres*:

$$a = 3p_c v_c^2,$$
$$b = \frac{1}{3} v_c,$$
$$p_c v_c = \frac{3}{8} R T_c.$$

Y si pedimos que $u_0 = 0$ y que el gas sea monoatómico la capacidad térmica a volumen específico constante es:

$$c_v = \frac{3}{2} R.$$

Entonces, podemos definir a la energía interna reducida por

$$\widetilde{u}(\tau, \omega) = \frac{u}{p_c v_c} = 4\tau - \frac{3}{\omega}. \tag{8.14}$$

También en el *capítulo tres* calculamos la entropía por mol del gas de van der Waals y resultó la ecuación (3.53)

$$s(T, v) = s_0 + c_v ln \left\{ \frac{T}{T_0} \left(\frac{v - b}{v_0 - b} \right)^{R/c_v} \right\} = s_c + c_v ln \left\{ \frac{T}{T_c} \left(\frac{v - b}{v_c - b} \right)^{R/c_v} \right\},$$

en donde el valor s_0 es la entropía en un estado de referencia que ahora será el valor crítico s_c. Entonces la entropía reducida es

$$\widetilde{s}(\tau, \omega) = 1 + \frac{3R}{2s_c} ln \left\{ \tau \left(\frac{3\omega - 1}{2} \right)^{2/3} \right\}. \tag{8.15}$$

Ahora calculemos el potencial de Gibbs por mol

$$g = \frac{G}{n} = \mu = u - Ts + pv$$

y la versión reducida de este potencial es

$$\widetilde{\mu} = \frac{\mu}{\mu_c} = \widetilde{u} - \tau \widetilde{s} + \pi \omega,$$

en donde $\mu_c = p_c v_c$, $s_c = p_c v_c / T_c = 3R/8$. Bueno ahora podemos conocer a $\tilde{\mu}$ completamente, pero como función de (τ, ω), no como corresponde en la representación de Gibbs, como función de (τ, π),

pero no importa porque podemos hacer que ω sea un parámetro que conecta al potencial $\tilde{\mu}$ con la presión π, paramétricamente. Veamos, si sustituimos en $\tilde{\mu}$, la energía interna, la entropía y la presión todas ellas en términos de τ y ω, obtenemos que

$$\widetilde{\mu}(\tau,\omega) = 3\tau - \frac{6}{\omega} + \frac{8\tau\omega}{3\omega-1} - 4\tau ln\left\{\tau\left(\frac{3\omega-1}{2}\right)^{2/3}\right\} \tag{8.16}$$

y sabemos que la presión es

$$\pi(\tau,\omega) = \frac{8\tau}{(3\omega-1)} - \frac{3}{\omega^2}$$

Entonces fijando un valor de ω vemos qué pares de valores $(\pi,\widetilde{\mu})$ resultan y de esta manera podemos construir muchos pares de puntos con los que se construyó la isoterma en el espacio $(\pi\tilde{\mu})$.

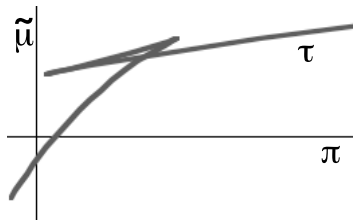


Fig.(8.11) El potencial químico $\tilde{\mu} = \tilde{\mu}(\tau,\omega)$, graficada paramétricamente con ayuda de $\pi = \pi(\tau,\omega)$.

Ejemplo

También podemos expresar esta información en la representación de Helmholtz. El potencial $F = U - TS$, cuya diferencial:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN,$$

implica a las ecuaciones de estado:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N},$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N},$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}.$$

Al escribir todas estas relaciones en términos de variables intensivas, por partícula, tenemos que $f = u - Ts$ donde $f = F/N$, $v = V/N$ y es fácil obtener que

$$df = -sdT - pdv - (f + pv - \mu)\frac{dN}{N}$$

y de la ecuación de Euler:

$$u - ts + pv - \mu = f + pv - \mu = 0.$$

Por ello,

$$df = -sdT - pdv.$$

Así que tenemos toda la información de van der Waals para introducir en el potencial de Helmholtz por partícula:

$$f = p_c v_c \left(\widetilde{u} - \frac{T_c s_c}{p_c v_c} \tau \widetilde{s} \right).$$

Si le potencial de Helmholtz reducido es $\widetilde{f} = f/f_c$ con $f_c = p_c v_c$ entonces,

$$\widetilde{f} = \widetilde{u} - \tau \widetilde{s} = 3\tau - \frac{3}{\omega} - 4\tau ln \left(\tau \left(\frac{3\omega - 1}{2} \right)^{2/3} \right);$$

que evaluada en el punto crítico $(1, 1)$ vale cero.

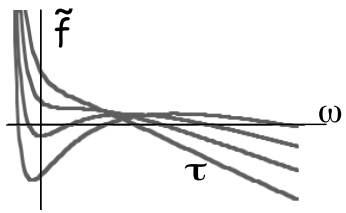


Fig.(8.12) La energía libre de Helmholtz.

Ahora examinaremos el comportamiento de algunas funciones termodinámicas en la vecindad del punto crítico de van der Waals, acercándonos a él por diferentes trayectorias. Para ello introduciremos otras variables, $\delta\tau, \delta\omega$ y $\delta\pi$, con las cuales podemos saber qué tan cerca estamos del punto crítico: $\mathbf{P}_c = (\pi = 1, \omega = 1, \tau = 1)$, y estas son:

$$\delta\tau = \frac{T - T_c}{T_c} = \tau - 1,$$

$$\delta\omega = \frac{v - v_c}{v_c} = \omega - 1,$$
$$\delta\pi = \frac{p - p_c}{p_c} = \pi - 1.$$

Es decir que al escribir a las ecuaciones de estado o a los potenciales termodinámicos de van der Waals, en términos de las nuevas variables

$$\tau = 1 + \delta\tau,$$
$$\omega = 1 + \delta\omega,$$
$$\pi = 1 + \delta\pi,$$

podremos hacer un desarrollo en serie de potencias de $\delta\tau, \delta\omega$ y $\delta\pi$, alrededor del punto crítico $(1, 1, 1)$. Empezaremos con la ecuación de estado térmica dada por (2.23), pero reescrita como

$$\left(\pi\omega^2 + 3\right)(3\omega - 1) = 8\tau\omega^2. \tag{2.23}$$

Entonces, en términos de las desviaciones alrededor del punto crítico y reagrupando, toma la forma

$$\delta\pi\,(1 + \delta\omega)^2\,(2 + 3\delta\omega) + \left(3 + (1 + \delta\omega)^2\right)(2 + 3\delta\omega) = 8\,(1 + \delta\tau)\,(1 + \delta\omega)^2\,.$$

Desarrollando los productos y sin hacer aproximaciones, resulta

$$\delta\pi\left(1 + \frac{7}{2}\delta\omega + 4\delta\omega^2 + \frac{3}{2}\delta\omega^3\right) = -\frac{3}{2}\delta\omega^3 + 4\delta\tau\,(1 + \delta\omega)^2\,. \tag{8.17}$$

Ahora ya podemos encontrar la manera de comportarse, por ejemplo, de la presión al acercarse al punto crítico a lo largo de la isoterma crítica. Sobre la isoterma crítica $\delta\tau = 0$, y por ello de (8.17), obtenemos inmediatamente que

$$\delta\pi = -\frac{3}{2}\delta\omega^3\left(1 + \frac{7}{2}\delta\omega + 4\delta\omega^2 + \frac{3}{2}\delta\omega^3\right)^{-1}$$
$$\sim -\frac{3}{2}\delta\omega^3\left(1 - \frac{7}{2}\delta\omega - 4\delta\omega^2 - \frac{3}{2}\delta\omega^3\right)^{-1},$$

donde la última igualdad se justifica porque $\delta\omega$ se hace cada vez más pequeña. De manera que la contribución más importante es:

$$\delta\pi \simeq -\frac{3}{2}\delta\omega^3;$$

es decir

$$\frac{p - p_c}{p_c} \sim -\left(\frac{v - v_c}{v_c}\right)^3.$$

Esta expresión define uno de los llamados exponentes críticos, pues establece la conexión entre tipos específicos de variables: ¿Cómo se comporta la *fuerza generalizada* al variar el *desplazamiento generalizado* asociado, sobre la isoterma crítica y al acercarse al punto crítico? Eso define el exponente crítico δ. Y en el caso que estamos discutiendo las variables fuerza-desplazamiento son presión-volumen, es decir:

$$\frac{p-p_c}{p_c} \sim |\frac{v-v_c}{v_c}|^{\delta} sig\,(v-v_c)$$

Vemos que la ecuación de estado de van der Waals predice que $\delta = 3$; sin embargo experimentalmente se encuentra que $\delta > 4$.

Examinaremos ahora la curva de coexistencia líquido-vapor. Sabemos que ambas fases en equilibrio son distinguibles a $T < T_c$. Por ejemplo, la diferencia de volúmenes $v_v - v_l > 0$ tiene sentido para temperaturas por debajo de la crítica y no tiene sentido a temperaturas por encima de ella, ya que no es posible la coexistencia de fases. Es también convencional la definición del exponente crítico β como aquél que nos dice qué tan rápido tiende a cero la diferencia de densidades $\rho_l - \rho_v$, al acercase a la temperatura crítica. Es decir

$$\left(\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_c}\right) \sim |\delta\tau|^{\beta}.$$

Ahora determinaremos el valor que predice la ecuación de estado de van der Waals y para ello tenemos que recordar que ambas fases coexisten en equilibrio: misma temperatura, misma presión y mismo potencial químico. Entonces expresaremos a la presión dada por la ecuación (8.17), en términos de $\delta\tau$ y $\delta\omega$:

$$\delta\pi = -\frac{3}{2}\delta\omega^3 + 4\delta\tau\,(1+\delta\omega)^2\left(1+\frac{7}{2}\delta\omega + 4\delta\omega^2 + \frac{3}{2}\delta\omega^3\right)^{-1};$$

y desarrollando hasta el orden cúbico en las variables, es decir hasta términos que incluyan $\delta\tau$, $\delta\tau\delta\omega$, $\delta\tau\delta\omega^2$ y $\delta\omega^3$, obtenemos:

$$\delta\pi \sim -\frac{3}{2}\delta\omega^3 - 6\delta\omega\delta\tau + 4\delta\tau + 9\delta\omega^2\delta\tau + ...$$

Pero la condición de equilibrio mecánico de ambas fases, es

$$\delta\pi\,(\delta\omega_v) = \delta\pi\,(\delta\omega_l)\,,$$

es decir que

$$-\frac{3}{2}\delta\omega_v^3 - 6\delta\omega_v\delta\tau + 4\delta\tau + 9\delta\omega_v^2\delta\tau = -\frac{3}{2}(-\delta\omega_l)^3 - 6(-\delta\omega_l)\delta\tau + 4\delta\tau + 9(-\delta\omega_l)^2\delta\tau,$$

de donde resulta que

$$-\frac{3}{2}\left(\delta\omega_v^3+\delta\omega_l^3\right)-6\left(\delta\omega_v+\delta\omega_l\right)\delta\tau+9\left(\delta\omega_v^2-\delta\omega_l^2\right)\delta\tau=0.$$

Cerca del punto crítico ambas fases son indistinguibles, $\delta\omega_v \sim \delta\omega_l$, por lo que finalmente tenemos como resultado una ecuación cúbica en el volumen

$$2\delta\omega^3+8\delta\tau\delta\omega=0$$

muy fácil de resolver:

$$\delta\omega \sim |\delta\tau|^{1/2}.$$

De manera que van der Waals predice que $\beta = 1/2$, pero experimentalmente se encuentra que $\beta \sim 1/3$. Podemos extraer el comportamiento de otras propiedades que se siguen de la ecuación de estado de van der Waals, como el comportamiento divergente de la compresibilidad isotérmica, κ_T, que la conocemos desde el tercer capítulo. Pero será mejor continuar con la teoría de Landau, que describe las transiciones de fase de una manera poderosa, pero aún incorrecta.

§50. Transiciones orden-desorden de Landau

Rutgers, Casimir y Ehrenfest hicieron los primeros intentos de construir la teoría de la transición de fase superconductora en 1933, y de ahí se obtuvo la ecuación de Rugers y la conocida clasificación de las transiciones de fase de primer y de segundo orden. Después, en 1937, Landau estableció una descripción de las transiciones de fase en cristales, en términos de los cambios en la simetría del sistema termodinámico como, por ejemplo, los cambios en la estructura cristalina de un sólido como ocurre con la transición no-reversible del estaño gris al blanco, al variar la temperatura. Los cambios en la estructura cristalina pueden acoplarse con otras variables y generar un comportamiento eléctrico aún en ausencia de campo eléctrico. Por ejemplo, por compresión de un cristal es posible modificar el volumen de una celda en el cristal y modificar consecuentemente la distribución de las nubes electrónicas, desarrollando una polarización eléctrica interna al cristal; este es el efecto descubierto por Pierre Curie, el efecto Piezoeléctrico de los ferroeléctricos. En otros materiales, magnéticos, por ejemplo, al disminuir la temperatura las interacciones entre los dipolos magnéticos elementales en el sólido, pueden hacerse relevantes y generar en un ferromagneto una contribución neta diferente de cero para el momento magnético del material, aún en ausencia de campo magnético externo. Por supuesto que hay muchos otros sistemas que muestran cambios en

su simetría interna con la temperatura y, además de los mencionados, debemos agregar la transición superfluida.

La teoría de Landau hace una descripción general, universal, de los sistemas mencionados al inicio de este inciso, y se basa esencialmente en tres hipótesis:

I) Existe un *Parámetro de Orden* η, que es una función de la temperatura, de tal manera que η es cero por encima de la temperatura de transición y diferente de cero por debajo.
II) La energía libre puede desarrollarse como una serie de potencias del parámetro de orden η.
III) Los coeficientes en la serie de potencias son funciones bien comportadas de la temperatura.

Ahora que estamos introduciendo al parámetro de orden, es conveniente decir algunas cosas adicionales acerca de él:
i) Puede ser un escalar, un vector, un tensor; puede ser real o complejo. Es decir, debemos de establecer el número, **n**, de componentes que requiere para especificarse.
ii) El desarrollo en serie de potencias de η, debe ser tal, que se preserve la característica escalar-real del potencial termodinámico usado.
iii) Además, es necesario especificar la dimensión, d, del espacio físico en el que el sistema termodinámico está inmerso.
iv) Finalmente, se ha dicho que como la descripción de Landau es universal, las variables que emplearemos podrán referirse a cualquier sistema, pero lo que sí es necesario hacer explícito, es la dependencia en la temperatura T.

Denotemos al potencial de Gibbs para la fase ordenada por $\widetilde{G}$, la ecuación fundamental con la que nos interesa trabajar ahora, y debemos extraer toda la información termodinámica de $\widetilde{G}$. Como hemos escogido a la representación de Gibbs, tenemos que para el estado ordenado la función $\widetilde{G} = \widetilde{G}(T, p|\eta)$, y el potencial de Gibbs para el estado no ordenado es $G_0(T, p)$, ya que η es cero. Ahora consideraremos el caso particular en el que $\widetilde{G}$ depende de valores de η pequeños, muy cerca de la transición, y por ello es natural un desarrollo en serie de Taylor. Es de esperar que este comportamiento sea consistente con las transiciones de fase de segundo orden de Ehrenfest, por ejemplo, en la vecindad de la temperatura de Curie, cuando la magnetización —el parámetro de orden— es pequeña.

Ejemplo

Este es un ejemplo de la teoría de Landau de las transiciones orden-desorden que mostrará como trabaja. El desarrollo es simple y permitido sólo si lo complementamos con la condición de que η sea

positiva. Hay otros desarrollos de mayor interés, que examinaremos más adelante. Sea entonces el desarrollo:

$$\widetilde{G}(T,p,\eta) = G_0(T,p) + \alpha(T,p)\eta + \frac{1}{2}\beta(T,p)\eta^2 + ...$$

Es claro que nos interesa el comportamiento de $\Delta\widetilde{G} = (\widetilde{G} - G_0)$ como función de η, y ya que los coeficientes dependen del estado termodinámico (T,p), consideraremos también los diferentes valores de los coeficientes $\alpha = \alpha(T,p)$ y $\beta = \beta(T,p)$. Como β es el coeficiente del término cuadrático, siempre le ganará a la recta, así que supongamos que β es positiva y que α puede ser positiva, cero o negativa. En la *Fig.(8.13)* se indican estas curvas: para $\alpha > 0$ y $\alpha = 0$, el mínimo se encuentra en $\eta = 0$. Y observamos que para valores de α negativos existe un mínimo de $\Delta\widetilde{G}$, con $\eta \neq 0$. El desarrollo del potencial de Gibbs cortado hasta potencias cuadráticas en el parámetro de orden η, y la condición de que η sólo podrá tomar valores positivos implica, que sólo existe un mínimo y por ello no existen estados metaestables, esto último, típico de las transiciones de segundo orden.

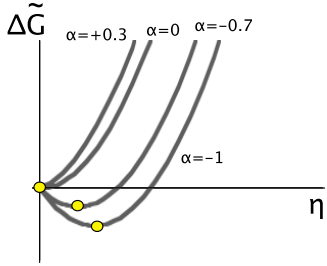


Fig.(8.13) Para $\alpha \geq 0$, existe un mínimo con $\eta = 0$. Si $\alpha < 0$, existe un mínimo con $\eta \neq 0$. .

Ahora examinaremos el potencial imponiendo las condiciones de equilibrio y estabilidad. El estado de equilibrio que se realiza es aquel cuyo potencial termodinámico satisface las condiciones de extremal, esto implica las siguientes dos condiciones:

$$\left(\frac{\partial\Delta\widetilde{G}}{\partial\eta}\right) = 0, \quad \left(\frac{\partial^2\Delta\widetilde{G}}{\partial\eta^2}\right) > 0.$$

De la primera condición obtenemos el valor de η en el mínimo, el valor de equilibrio

$$\eta = -\frac{\alpha(T,p)}{\beta(T,p)};$$

y de la segunda obtenemos la condición de estabilidad que obliga a que

$$\beta(T,p) > 0.$$

Note que la presencia del *orden* para $T < T_c$ y su ausencia para $T \geq T_c$, es algo que no puede derivarse de la teoría de Landau, sino que debe ser introducida *adhoc*; pero sin embargo, puede ser justificada a partir de las observaciones fenomenológicas. Y sí, debe ser justificada por una teoría microscópica.

De lo anterior vemos que resulta más natural introducir el comportamiento de η, a través del coeficiente $\alpha(T,p)$ y no de $\beta(T,p)$, puesto que ésta última aparece en el denominador. Así que en la vecindad de la transición, α puede desarrollarse en una serie de potencias en $(T-T_c)$, para que tienda a cero, y así lo hará η, cuando T tiende a T_c por debajo. Del desarrollo de Taylor de α en vecindad de T_c tenemos

$$\alpha(T,p) = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{T_c} (T - T_c); \quad si \quad T < T_c;$$

y con

$$\alpha(T,p) \geq 0; \quad si \quad T \geq T_c.$$

Ahora regresemos al potencial termodinámico $\widetilde{G}(T,p,\eta)$, para conocer su valor en el mínimo, es decir cuando $\eta = -\alpha/\beta$, con $\alpha < 0$.

$$\widetilde{G}(T,p,\eta) = G_0(T,p) + \alpha(T,p)\eta + \frac{1}{2}\beta(T,p)\eta^2 + ... =$$

$$= G_0(T,p) - \frac{1}{2\beta}\alpha^2.$$

De manera que el potencial de Gibbs por debajo, si $T < T_c$, es:

$$\widetilde{G}(T,p,\eta) = G_0(T,p) - \frac{1}{2\beta}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)^2_{Tc} (T - T_c)^2$$

y el sistema está ordenado. Por encima de T_c, si $T \geq T_c$,

$$\widetilde{G}(T,p,\eta = 0) = G_0(T,p),$$

el sistema se encuentra en la fase desordenada. Por otro lado, en la rep-G: $dG = -SdT + Vdp$, las ecuaciones de estado son

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$V = -\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T.$$

Consecuentemente, ya que conocemos el potencial, que tiene toda la información termodinámica, podemos conocer la entropía S para ambas regiones: si $T < T_c$, es:

$$\widetilde{S}(T,p,\eta) = S_0(T,p) + \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)^2_{Tc}(T-T_c)$$

y si $T \geq T_c$

$$S_0 = -\left(\frac{\partial G_0}{\partial T}\right)_p.$$

Notemos que cuando la temperatura T tiende a T_c, por debajo de T_c, $S = S_0$, como es típico de las transiciones de fase de segundo orden y el calor latente de la transición tiende a cero. Pero, por otro lado, las capacidades térmicas a presión constante, por encima y por debajo de T_c, son diferentes exhibiendo una discontinuidad que es también típica de las transiciones de fase de segundo orden. Entonces, si $T < T_c$ el sistema ordenado tiene una capacidad térmica $\widetilde{C}_p(T)$ dada por:

$$\widetilde{C}_p(T) = T\left(\frac{\partial\widetilde{S}}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2\widetilde{G}}{\partial T^2}\right)_p = C_p^{(0)}(T) + \frac{T_c}{\beta}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)^2_{T_c},$$

en donde para el sistema desordenado la capacidad térmica es $C_p^{(0)}(T)$ con $T \geq T_c$.

Donde hemos supuesto que β es débilmente dependiente de (T,p). Así observamos que hay una discontinuidad en la capacidad térmica justo en la temperatura de transición T_c, es:

$$\widetilde{C}_p - C_p^{(0)} = \frac{T_c}{\beta(T_c,p)}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)^2_{T_c} > 0$$

que es mayor que cero ya que β está obligada a ser mayor que cero, de manera que la capacidad térmica asociada al estado ordenado es mayor que la capacidad térmica asociada al estado no ordenado, en la vecindad de la transición. Este comportamiento, como veremos más adelante, es consistente con las observaciones experimentales, por ejemplo, en el caso de la transición superconductora. Pero no todas las predicciones son correctas, por ejemplo podemos expresar al parámetro de orden η en términos de α y ésta como función de la temperatura, esto es

$$\eta = -\frac{\alpha(T,p)}{\beta} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{T_c}(T_c - T)$$

para $T < T_c$. De aquí podemos apreciar que el parámetro de orden tiende a cero linealmente con la diferencia de temperaturas y esta dependencia no es correcta. Unos párrafos más adelante discutiremos otros desarrollos que predicen comportamientos más aceptables y que son consistentes con los predichos por ciertas ecuaciones de estado como la de van der Waals. Globalmente los resultados que obtendremos a continuación, con otra proposición para el potencial de Gibbs, se conocen como las predicciones de la *Teoría de Campo Medio*; aunque en la vecindad del punto crítico la teoría de campo medio también genera resultados incorrectos.

Ejemplo

Consideremos otro desarrollo en serie de potencias del parámetro de orden η. Pediremos que η sea real, positiva o negativa. Entonces supongamos que el potencial de Gibbs es

$$\widetilde{G}(T,p,\eta) = G_0(T,p) + \frac{1}{2}\alpha(T,p)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta(T,p)\eta^4,$$

hasta orden cuártico. Nuevamente nos interesa la diferencia de energía libre, $\Delta\widetilde{G} = (\widetilde{G} - G_0)$, entre la fase ordenada y la no ordenada, que es igual a la suma de dos funciones que compiten, la cuadrática y la cuártica, y dependiendo de los valores relativos de α y β tendremos una forma u otra para la resultante. Si α y β son positivas, el potencial exhibe sólo un mínimo y es estable en $\eta = 0$. Si α y β son negativas, el potencial exhibe sólo un máximo en $\eta = 0$ y por ello es un estado inestable que no se realiza. Pero si $\alpha < 0$ y $\beta > 0$, de ambas parábolas que compiten gana la cuártica generándose dos mínimos con $\eta \neq 0$, y un máximo, inestable, para $\eta = 0$, como se indica en la *Fig.(8.14)*.

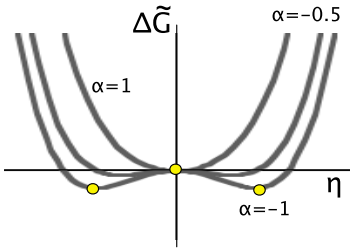


Fig.(8.14) Si el parámetro de orden η, es real. La energía libre de Gibbs, hasta orden cuadrático en η, tiene esta estructura.

Impondremos las condiciones de extremal para determinar los mínimos, los máximos y las condiciones de equilibrio. Entonces sean

$$\frac{\partial}{\partial\eta}\Delta\widetilde{G} = 0,$$

$$\frac{\partial^2}{\partial\eta^2}\Delta\widetilde{G} > 0.$$

De la primera resulta

$$\eta\left(\alpha + \beta\eta^2\right) = 0,$$

que es una ecuación cúbica, como la ecuación cúbica en la densidad ρ, para van der Waals. Las soluciones de la ecuación cúbica son

$$\eta = \begin{cases} 0 \\ \pm\left(-\alpha/\beta\right)^{1/2} \end{cases}$$

y de la condición de estabilidad resulta:

$$\alpha + 3\beta\eta^2 > 0,$$

que implica para la raiz $\eta = 0$, que $\alpha > 0$ y eso se aprecia en la *Fig.(8.14)* para el valor $\alpha = 1$, que es estable. Pero hemos pedido que existan raíces $\eta \neq 0$, y eso sólo es posible si al valor $\eta = 0$ le corresponde un estado inestable con $\alpha < 0$, es decir, un máximo en el potencial de Gibbs. Y las otras dos raíces, $\eta = \pm(-\alpha/\beta)^{1/2}$, con $\alpha < 0$, son estables. Estos resultados, que están contenidos en la breve discusión que nos llevó a construir la *Fig.(8.14)* del potencial, son los que queriamos obtener.

Nuevamente podemos suponer que el parámetro de orden η, depende de la temperatura a través de la función $\alpha(T, p)$, como lo hicimos en el anterior desarrollo de G, y el desarrollo de Taylor de α es

$$\alpha = \begin{cases} \left(\partial\alpha/\partial T\right)_{T_c}(T - T_c), & \text{cuando } T < T_c \\ 0, & \text{cuando } T \geq T_c \end{cases}$$

con β casi constante. Sustituyendo esta expresión en el valor de equilibrio del parámetro de orden tenemos

$$\eta = \pm\frac{1}{\beta^{1/2}}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{T_c}^{1/2}(T_c - T)^{1/2}.$$

Ahora el parámetro de orden tiende a cero como la raíz cuadrada de la diferencia de temperatura, como también ocurre en el caso de van der Waals. La anterior expresión define al exponente crítico β, asociado al parámetro de orden cuyo valor, en este caso, es $\beta = 1/2$, como ocurre con todas las teorías de campo medio. El resultado es incorrecto ya que experimentalmente se mide $\beta = 1/3$.

§51. Aplicaciones

Ferroeléctrico

Recordemos que uno de los requerimientos del desarrollo de Landau, es que los coeficientes del desarrollo sean funciones bien portadas de la temperatura. Y en efecto α, que es uno de los coeficientes, tiende a cero o es negativa, es decir no diverge. Notemos también que, con el desarrollo a este orden, toda la riqueza de comportamiento se encuentra contenido en $\alpha(T,p)$ y que debido a la forma del potencial termodinámico propuesto no se generan **estados metaestables**. Todo el comportamiento anterior es típico de las **transiciones de fase de segundo orden**. En las transiciones de fase *orden-desorden* de Landau, la elección del tipo de desarrollo determina el tipo de transición de fase. Entonces, ¿será posible hacer que la teoría orden-desorden de Landau describa a las transiciones de fase de primer orden, en la clasificación de Ehrenfest, y exhiba los típicos estados metaestables? Para responder a esta pregunta expondremos la termodinámica del ferroeléctrico debida a Devonshire,[118] basada en la teoría de Landau y que consiste en un desarrollo hasta sexto orden.

Ahora veremos un ejemplo específico de la descripción termodinámica de las transiciones de fase; se trata de un ferroeléctrico en la vecindad de su temperatura de transición. La descripción tiene la ventaja, como toda teoría termodinámica, de ser independiente de cualquier modelo microscópico y conduce a conclusiones generales.

Sea un sólido ferroeléctrico, que a temperatura $T < T_c$, como el Titanato de Bario: $BaTiO_3$, ha desarrollado una polarización eléctrica espontánea, $\mathbf{P}_s$, en ausencia de campo eléctrico $\mathbf{E}$. Este sólido nada tiene que ver con los *ferromagnetos*, salvo las similitudes en el comportamiento. Al generarse un campo eléctrico interno por debajo de una temperatura característica, exhibe una polarización eléctrica. Si el cristal está en equilibrio, la energía libre debe tomar el valor mínimo consistente con las condiciones externas. Por simplicidad supondremos que la polarización espontánea ocurre a lo largo de un eje. Sea F_0 la energía libre del cristal no polarizado y sea F, la del cristal polarizado.

Entonces el desarrollo de Landau en serie de potencias de la polarización $\mathbf{P}$, en ausencia de campo eléctrico $\mathbf{E}$, es:

$$\Delta F = F - F_0 = \frac{1}{2}C_2P^2 + \frac{1}{4}C_4P^4 + \frac{1}{6}C_6P^6 + ...$$

Notese que:

[118] Ver: *Ferroelectric Crystals*, Franco Jona and G. Shirane, Dover Pub. 1993.

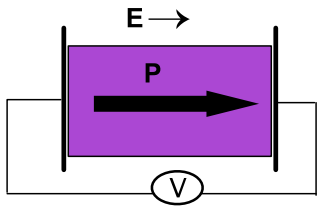


Fig.(8.15) Un ferroeléctrico en presencia de un campo eléctrico puede exhibir varias respuestas.

i) El parámetro de orden de Landau es la polarización eléctrica $\mathbf{P}$.

ii) Los coeficientes son funciones, bien portadas, de la temperatura T.

iii) Como el potencial de Helmholtz $F = F(T, \mathbf{P}, V, N)$, es una función escalar, independiente de la dirección de $\mathbf{P}$, se implica que sólo deben aparecer potencias pares de $\mathbf{P}$, es decir de: $(\mathbf{P} \cdot \mathbf{P})$.

Si F es la energía libre de Helmholtz, estamos describiendo a un cristal de masa fija cuyos cambios en el volumen son despreciables, y que se encuentra en equilibrio con un baño a temperatura T. Si además está presente un campo eléctrico $\mathbf{E}$. Entonces la función $F = F(T, \mathbf{P}, N)$ posee toda la información termodinámica, y su diferencial satiface

$$dF = -SdT + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P},$$

de donde las ecuaciones de estado son:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\mathbf{P}}$$

y

$$\mathbf{E} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{P}}\right)_{T}.$$

De manera que en ausencia de campo eléctrico la ΔF satisface

$$0 = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial \mathbf{P}}\right)_{T} = P_s \left(C_2 + C_4 P_s^2 + C_6 P_s^4 + ...\right),$$

en donde $P_s = (\mathbf{P}_s \cdot \mathbf{n})$, es la proyección de la polarización espontánea a lo largo de la dirección $\mathbf{n}$. Vemos que existe la raiz $P_s = 0$ y otras diferentes de cero, que calcularemos más adelante. La segunda derivada del potencial nos dirá de la estabilidad del sistema ante cambios en la polarización y para que el ferroeléctrico sea estable es necesario que

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta F}{\partial \mathbf{P}^2}\right)_{T} = \left(C_2 + 3C_4 P_s^2 + 5C_6 P_s^4 + ...\right) > 0.$$

Vemos que la condición de estabilidad evaluada en el estado de polarización espontánea cero, es

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta F}{\partial \mathbf{P}^2}\right)_T \Bigg|_{P_s=0} = C_2 > 0$$

y si todos los coeficientes son positivos,

$$(C_2 > 0, C_4 > 0, C_6 > 0),$$

el estado con $P_s = 0$ es estable y se realiza.

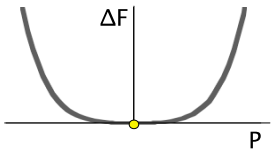


Fig.(8.16) Si todos los coeficientes son positivos, $(C_2 > 0, C_4 > 0, C_6 > 0)$*, sólo existe un mínimo y es para* $P_s = 0$*.*

Pero si la temperatura baja hasta el valor $T < T_c$, de manera que el coeficiente C_2 cambie de signo, $C_2 < 0$, entonces ese estado de $P_s = 0$, con

$$(C_2 < 0, C_4 > 0, C_6 > 0),$$

es inestable y se generará una polarización eléctrica $P_s \neq 0$, que es ahora el estado estable. Esto es idéntico con el inciso anterior, salvo por la presencia del coeficiente C_6, por ahora no tendrá mayor influencia, pero sí después. Regresaremos a la condición de equilibrio, que es la ecuación de quinto orden:

$$0 = P_s \left(C_2 + C_4 P_s^2 + C_6 P_s^4\right).$$

Una de las soluciones $P_s = 0$, es inestable y las otras dos las obtenemos de resolver la ecuación cuártica, que es

$$P_s^2 = \frac{1}{2C_6}\left(-C_4 \pm \left(C_4^2 - 4C_6 C_2\right)^{1/2}\right).$$

Si ahora imponemos la condición de que el término cuártico sea el dominante: $C_4^2 >> 4C_6 C_2$ y desarrollamos la raiz cuadrada, obtenemos:

$$P_s^2 \simeq \frac{1}{2C_6}\left(-C_4 \pm C_4\left[1 - \frac{1}{2}\frac{4C_6 C_2}{C_4^2}\right]\right).$$

Esta ecuación permite raíces reales e imaginarias y quedarse sólo con las reales implica que

$$P_s = \pm \left(-\frac{C_2}{C_4} \right)^{1/2}.$$

Como se dijo, esto ya lo hicimos en el inciso anterior con un potencial cuártico y ahora tendremos que tener una ganancia adicional pues en cuanto terminemos de discutir esta región, que es la que nos lleva a las transiciones de segundo orden de Ehrenfest, pasaremos a discutir las de primer orden en el ferroeléctrico, en donde el coeficiente C_6 deberá ser relevante. Asi que continuando con las de segundo orden, veremos la estructura del potencial ΔF.

Para la solución inestable con $P_s = 0$ el potencial vale

$$\Delta F\left(P_s\right) = 0,$$

y para la solución asociada al estado estable con $P_s^2 = -C_2/C_4$, el potencial es negativo:

$$\Delta F\left(P_s\right) = -\frac{1}{4}\frac{C_2^2}{C_4},$$

que es el valor del potencial en los mínimos, como indica la *Fig.(8.17)*.

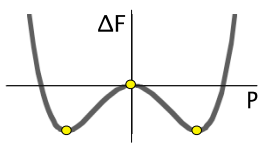


Fig.(8.17) Si los coeficientes $(C_2 < 0, C_4 > 0, C_6 > 0)$*, pero con* $C_4^2 >> 4C_6C_2$*. Existen dos mínimos con* $P_s \neq 0$*.*

Y como se hizo antes, en la solución asociada a los estados estables

$$P_s = \pm \left(-C_2/C_4\right)^{1/2},$$

haremos el desarrollo de Taylor de C_2 en la vecindad de T_c por abajo, es decir

$$C_2(T) = \frac{1}{C}(T - T_c) < 0$$

y el parámetro de orden: polarización eléctrica es

$$P_s = \begin{cases} \pm \left(1/CC_4\right)^{1/2} \left(T_c - T\right)^{1/2}, & \text{cuando } T < T_c, \\ 0, & \text{cuando } T \geq T_c. \end{cases}$$

En la *Fig.(8.18)* tenemos la variación del parámetro de orden con la temperatura y cuyo comportamiento es típico de las transiciones de fase de segundo orden de Ehrenfest. Esto es, P_s tiende a cero cuando la temperatura tiende a la temperatura crítica. La manera en la que tiende a cero está dada por el exponente $1/2$, que también resultó con van der Waals, en §49, y que es típico de todas las teorias llamadas de *campo medio*.

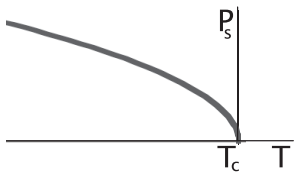


Fig.(8.18) Los coeficientes del desarrollo del Potencial, dependientes de (T, p), que son no divergentes, determinan el comportamiento térmico del parámetro de orden.

Veamos ahora el comportamiento de las susceptibilidades por encima y por debajo de la temperatura de transición. Para ello recordemos una de las ecuaciones de estado: el campo eléctrico aplicado es:

$$E = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial P}\right)_T = \left(C_2 P + C_4 P^3 + C_6 P^5 + ...\right),$$

y cuando el cristal se encuentra a temperatura mayor que la de transición, el cristal es paraeléctrico y consecuentemente la ley de Curie para este material es

$$E = C_2 P,$$

ya que la polarización debe ser pequeña, para campos pequeños. Es decir, la respuesta estática a este campo es lineal y por ello hemos despreciado todos los coeficientes salvo el primero. Entonces la susceptibilidad eléctrica en la región paraeléctrica es

$$\chi_{(para)} = \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T = 1/\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{C_2} = \frac{C}{(T - T_c)}.$$

Por otro lado, para la región ferroeléctrica hemos visto que el material exhibe, en ausencia de campo externo, una polarización espontánea en terminos de los coeficientes C_2 y C_4 que son relevantes. Ahora en presencia de campo externo y a temperatura $T < T_c$ la ecuación de estado es:

$$E \simeq \left(C_2 P + C_4 P^3\right)$$

y la susceptibilidad correspondiente es

$$\chi_{(ferroel)} = 1/\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{(C_2 + 3C_4P^2)}.$$

Siendo el campo externo pequeño, el valor de la polarización P será casi igual al valor de la polarización espontánea, $P \sim P_s$ y por ello

$$\chi_{(ferroel)} = \frac{1}{(C_2 + 3C_4(-C_2/C_4))} = \frac{1}{-2C_2} = \frac{1}{2}\frac{C}{(T_c - T)}.$$

Ambas susceptibilidades divergen al acercarse a la temperatura de transición desde su correspondiente región de validez, y como divergen al graficar el inverso, ambas tienden a cero. Es por ello que en *Fig.(8.19)* graficamos el inverso de las susceptibilidades para hacer más clara la diferencia; una tiene una pendiente la mitad de la otra.

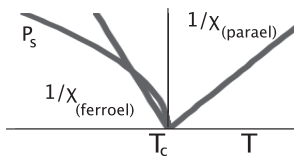


Fig.(8.19) Se han superpuesto el comportamiento térmico del parámetro de orden y el inverso de las susceptibilidades. En la región ferroeléctrica y en la región paraeléctrica.

La otra ecuación de estado

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_{\mathbf{P}},$$

nos dirá acerca de la diferencia de entropías entre una fase y otra, también nos dirá acerca de la diferencia de capacidades térmicas y podremos visualizar el por qué, en efecto, se trata de una transición de fase de segundo orden.

Sea entonces la entropía asociada al estado de polarización espontánea a $T < T_c$:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\mathbf{P}} = S_0 - \frac{1}{2}P^2\left(\frac{\partial C_2}{\partial T}\right)_P - \frac{1}{4}P^4\left(\frac{\partial C_4}{\partial T}\right)_P,$$

en donde hemos usado el desarrollo de ΔF y el hecho de que los coeficientes dependen de la temperatura. En la aproximación más

baja a orden cuadrático en P y sabiendo que el coeficiente C_2 es lineal con T, resulta

$$S = S_0 - \frac{1}{2}P^2\left(\frac{\partial C_2}{\partial T}\right)_P = S_0 - \frac{1}{2C}P^2.$$

Notese que la entropía de la fase ordenada es menor que la de la fase desordenada; y también recuerde que hemos ya graficado el comportamiento de P con la temperatura, como se ve de la figura (8.18); de manera que cuando T tiende a T_c, $P \to 0$, y $S \to S_0$, esto es $S \leq S_0$. Esto significa, en un breve resumen, que las primeras derivadas de F son contínuas en la transición y por ello no hay calor latente asociado a la transición y con esto cada vez se parece más a las transiciones de fase de segundo orden.

Ahora es necesario tener el valor de la entropía asociado a los mínimos del potencial, es decir

$$S = S_0 + \frac{1}{2C}\frac{C_2}{C_4} = S_0 + \frac{1}{2C^2}\frac{(T - T_c)}{C_4}.$$

De manera que tenemos a la entropía asociada a los mínimos como una función de la temperatura y sólo nos falta ver qué ocurre con la capacidad térmica. Y veremos que sí existe una discontinuidad finita en las capacidades térmicas cuando la derivada de la entropía se introduce en la expresión para la capacidad térmica:

$$C_{(ferroel)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = C_{(para)} + \frac{1}{2C^2C_4}T\Big|_{T_c}.$$

Esto es, la diferencia de capacidades térmicas medidas en cada región: *ferroeléctrica* y *paraeléctrica*, al acercarse a la temperatura crítica muestra una discontinudad finita:

$$C_{(ferroel)} - C_{(para)} = \frac{1}{2C^2C_4}T_c.$$

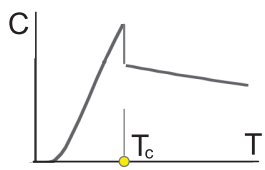


Fig.(8.20) Discontinuidad finita en la capacidad térmica.

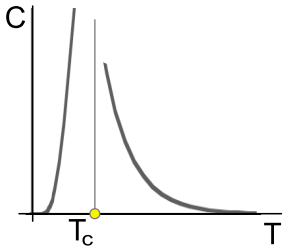


Fig.(8.21) Capacidad térmica específica en la vecindad de la temperatura de transición T_c.

Esta discontinuidad la podemos observar en la *Fig.(8.20)*, pero lo que realmente se observa experimentalmente es una divergencia tipo-λ, como la *Fig.(8.21)* que fue construida muy informalmente.

Estos errores son graves, y son cualitativamente diferentes de lo predicho por la bella teoría fenomenológica de L. Landau. ¿Cómo se corrigen estos errores? no es posible verlo aquí, pero la corrección es generada por otra bella teoría[119] pero con elementos nuevos que la Termodinámica Clásica no puede dar.

Veamos ahora cómo las transiciones de orden-desorden de Landau generan a las transiciones de fase de primer orden, en la clasificación de Ehrenfest. Sea entonces el mismo desarrollo de ΔF, en series de potencias del parámetro de orden en el ferroeléctrico, la polarización, **P**

$$\Delta F = F - F_0 = \frac{1}{2}C_2P^2 + \frac{1}{4}C_4P^4 + \frac{1}{6}C_6P^6 + ...$$

En la descripción de Landau de las transiciones de segundo orden pedimos que el primer coeficiente fuera negativo:

$$(C_2 < 0, C_4 > 0, C_6 > 0),$$

y esto hizo que la polarización espontánea $P_s = 0$ correspondiera a un estado inestable y se generara una $P_s \neq 0$ en otro nuevo estado estable. Ahora pediremos que sólo el coeficiente C_4 sea negativo, es decir:

$$(C_2 > 0, C_4 < 0, C_6 > 0),$$

y al aplicar la condición de estabilidad para el estado de polarización espontánea cero, que es la de antes:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta F}{\partial P^2}\right)_T \Bigg|_{P_s=0} = C_2 > 0,$$

[119] Ver: *"Problemas físicos de muchas escalas de longitud"*, K. Wilson, Scientific American, Octubre (1979)(castellano).

Como el estado de polarización cero, es un estado posible y estable, veremos que ahora podrán coexistir tres fases del ferroeléctrico: los dos estados de polarización espontánea, $\pm \mathbf{P}_s$, y la polarización $\mathbf{P}_s = 0$, cuando el potencial asociado a estos estados tenga el mismo valor. O también podrán existir estados metaestables, cuando la diferencia de energía entre los estados polarizado y no polarizado sea diferente de cero, como se indican en las *Fig.(8.22)* y *Fig.(8.23)*.

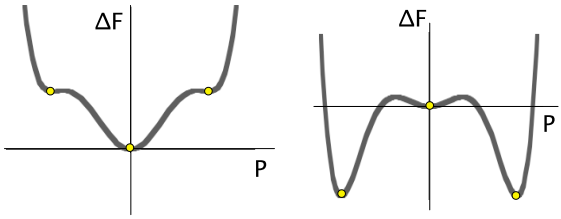


Fig.(8.22) y Fig.(8.23) Aquí se puede apreciar la presencia de estados metaestables.

Ahora el sistema termodinámico es fisicamente más rico. Veamos que implica la condición de estabilidad para polarización diferente de cero:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta F}{\partial P^2}\right)_T \Bigg|_{P_s \neq 0} = (C_2 - 3|C_4| + 5C_6) > 0.$$

Cuando la energía libre tiene el mismo valor asociado a los tres mínimos, el potencial termodinámico ΔF, de orden sexto, en ausencia de campo eléctrico, tiene la estructura que se muestra en la *Fig.(8.24)*. Es decir, que las tres raíces resultan de resolver el polinomio: $\Delta F = 0$.

$$\frac{1}{2}P_s^2\left(C_2 + \frac{1}{2}C_4 P_s^2 + \frac{1}{3}C_6 P_s^4\right) = 0.$$

De donde obtenemos dos raíces asociadas a la polarización espontánea cero:

$$P_s^2 = 0,$$

y las otras cuatro raíces resultan de resolver la ecuación cuártica. Las soluciones son:

$$P_s^2 = \frac{3}{2C_6}\left\{-\frac{1}{2}C_4 \pm \left(\frac{1}{4}C_4^2 - 4\frac{C_6}{3}C_2\right)^{1/2}\right\}.$$

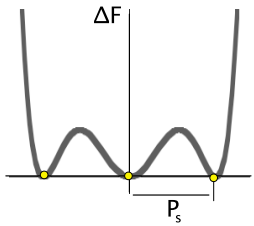


Fig.(8.24) Imponer que $\Delta F = 0$ obliga a que los tres mínimos compitan energéticamente .

Los coeficientes están aún a nuestra elección salvo el coeficiente C_4 que es negativo, así que supongamos que el coeficiente C_2 es tal que cancela el radicando. Es decir, de todos los posibles valores de C_2, tomamos sólo el valor:

$$C_2^\star = \frac{3}{16}\frac{C_4^2}{C_6}.$$

Con $C_2^\star$ positivo. Entonces:

$$P_s^2 = -\frac{3}{4}\frac{C_4}{C_6} > 0.$$

Con esto hemos conseguido que de cuatro raíces, sólo dos sean diferentes, esto es que cada raiz se repite dos veces. Por supuesto que al sustituir estos valores en el potencial, ΔF, debe hacerse cero en los tres mínimos, como se ve en la *Fig.(8.24)*. El valor de $C_2^\star$, que depende de C_4, toma el valor justo para que puedan ocurrir estos estados de polarización a la temperatura de transición T_t.

Podemos modificar los coeficientes si se cambia la temperatura y de esta manera podemos obtener un potencial como se muestra en la *Fig.(8.22)*, en donde el único estado de equilibrio que se realiza es $P_s = 0$, aunque hay otros mínimos que son estados metaestables, más energéticos. De la situación térmica representada por la *Fig.(8.22)*, es posible llegar a la situación térmica representada por la *Fig.(8.24)*; en esta, el potencial muestra cómo se favorece el estado de polarización $P_s \neq 0$, diferente de cero.

Entre la *Fig.(8.22)* y la *Fig.(8.24)*, fue necesario modificar la temperatura hasta que los seis estados, raices de $\Delta F = 0$, compitieran energéticamente por igual. A esa temperatura súbitamente se generó una polarización diferente de cero. No es pequeña, o casi cero, como en las transiciones de fase de segundo orden en la vecindad de la temperatura crítica, es apreciablemente diferente de cero, cuando

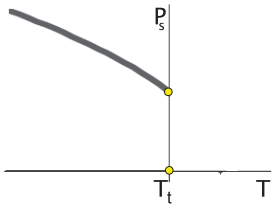


Fig.(8.25) Comportamiento del parámetro de orden en las transiciones de fase de primer orden.

la temperatura es la temperatura de transición,T_t, o la temperatura de coexistencia, como se indica en la *Fig.(8.25)*.

Hemos visto cómo generar modificaciones en la estructura del potencial termodinámico. Lo único que hay que hacer es modificar la temperatura y como los coeficientes del desarrollo de Landau, dependen fuertemente de la temperatura, alteraremos la forma de ΔF. Por otro lado, en estos ejemplos se ha mantenido la simetría en las direcciones de polarización, es decir que: $\Delta F(+\mathbf{P}) = \Delta F(-\mathbf{P})$, sin embargo, al introducir un campo eléctrico, esa simetría se rompe, favoreciendo una particular dirección en el cristal.

Superfluidos

Durante un eclipse solar en 1868 el astrónomo francés P. Janssen al observar las lineas espectrales de la luz emitida por el sol, determinó una colección de lineas que no se habían observado anteriormente en los laboratorios terrestres. Tuvieron que pasar 27 años para que Ramsay, en 1895, al analizar las lineas espectrales de un gas, desprendido de un mineral de uranio, encontrara que coincidían con las observadas por Janssen. El astrónomo inglés Lockyer lo denominó helio.

Nos hemos hecho la pregunta ¿todas las sustancias exhiben tres estados de agregación? Ya hemos visto cómo aparecen las propiedades magnéticas, eléctricas, etc. de una sustancia pura, aparte de las típicas fases que podemos ver a simple vista: el sólido, el líquido y el gas, parece que puede haber muchas fases dependiendo de los grados de libertad internos que sea posible excitar. También recordemos que la información termodinámica del agua exhibe varios sólidos con propiedades termodinámicas diferentes, eso ocurre con el agua H_2O, y el carbón, C, muestra también varias fases sólidas: el grafito y el diamante, por ejemplo. Ahora nos preguntamos ¿podrá haber varios líquidos con propiedades térmodinámicas diferentes? nadie esperaba que ocurriera con el helio.

M. Faraday, en 1824 y después en 1844, fue uno de los primeros en darse cuenta que había unos gases que muy dificimente podían licuarse y entre ellos estaba el hidrógeno que finalmente licuó sir James Dewar[120] *el 10 de mayo de*

[120]Inventor del criostato, que son varias botellas una en el interior de otra, con

1898. Claro que en aquél momento no dió ninguna descripción del licuefactor ya que sabía de los esfuerzos de los polacos y del holandés, K. Onnes, para licuar el hidrógeno; sólo dijo que se enfrió previamente a una temperatura de 68 K para después pasarlo a través del aparato licuefactor. Y un año después consiguió la solidificación del hidrógeno, pero no fue fácil, como ya se mencionó antes, debido a la ley de Trouton. Finalmente Heike Kamerlingh Onnes en 1908, en su laboratorio de bajas temperaturas en Leiden, Holanda, licuó el último de los gases permanentes: el helio, y obtuvo el único líquido permanente a bajas temperaturas y bajas presiones –una atmósfera, por ejemplo–. Es el único líquido que carece del punto triple asociado a la coexistencia de líquido-vapor-sólido. En el espacio termodinámico (p,T)*, las fases se encuentran dispuestas de una manera única, pero no sólo eso sino que además, la región asociada a la fase líquida requiere de dividirse en dos regiones de comportamiento sorprendente.*

Fue necesario que transcurrieran 22 años para que fuera realmente claro que el helio bajo ciertas condiciones era un líquido muy diferente a los hasta entonces conocidos. Este retraso fue debido a que Onnes estaba interesado en la licuefacción del helio y las bajas temperaturas, solo para estudiar el modelo de conducción de los metales, que veremos en la siguiente sección.

El mismo día de la licuefacción del helio se tuvieron dificultades para observar el menisco, que indicaba ya el pequeño valor de la tensión superficial. Se observó la notable tranquilidad de un líquido que no hervía, señal de una conductividad térmica anormalmente alta, mucho más alta que la del cobre metálico, y esta observación no es congruente porque el helio no es un metal. Debe haber algo más.

Sólo faltaba por licuar al último de los llamados gases permanentes, y en aquel momento no había razón para esperar un comportamiento singular en el *helio*. Es el miembro más ligero de la familia de los gases inertes; además se podía esperar que el átomo fuera esféricamente simétrico; poco activo químicamente, es decir, con una interacción interatómica muy débil. Todo esto, implicaba una líquido poco interesante físicamente. Sin embargo, faltaba por descubrir un comportamiento en la naturaleza, extraño para nostros en aquél momento: la existencia de *bosones* y la de *fermiones*.

Onnes observó unos extraños efectos con el helio, que le produjeron una cierta desconfianza e incredulidad en sus mediciones. En 1911 reportó que cuando el líquido era enfriado por debajo de los $2.2\ K$ empezaba a aumentar de volumen en lugar de continuar contrayéndose. 13 años después Onnes y Boks repitieron su experimento con una mejor técnica y verificaron que, en efecto, la densidad $\rho(T)$ exhibía un máximo, pero con una discontinuidad en la derivada a los $2.2\ K$, como se aprecia en la *Fig.(8.26)*. Esto implica que a $2.2\ K$, hay una discontinuidad en el coeficiente de expansión térmico isobárico

$$\beta = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p ,$$

---

vacío entre ellas (del griego *cryos* que significa frío). Con estas botellas se deseaba mantener al líquido a baja la temperatura y evitar su evaporación.

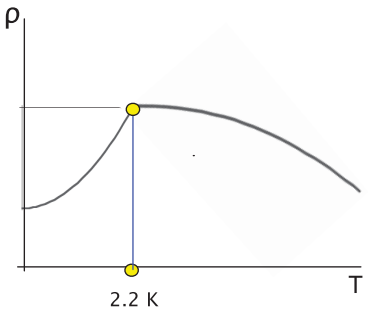


Fig.(8.26) El He^4 muestra una discontinuidad en la derivada de la densidad a 2.2^oK. Que implica un valor de $\beta = -(1/\rho)(\partial\rho/\partial T)_p$ por arriba y por abajo de esta temperatura.

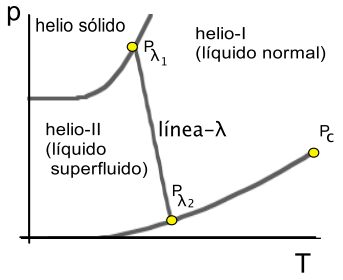
Este resultado constituye el aviso de una transición.[121] En 1926 Dana y Onnes reportaron las primeras mediciones de la capacidad térmica, pero omitiendo aquellos datos asociados a la región de máxima densidad. Cuando muere Onnes, Keesom y Wolfke introducen la terminología *helio I* y *helio II* al comparar la discontinuidad con los fenómenos típicos en transiciones de fase. Sugieren que ocurre una transición tal que modifica la estructura, pero debido a que el líquido consiste de átomos esféricamente simétricos, no hay una clara razón para justificarlo. En 1932 las mediciones de Keesom-Clusius mostraron un comportamiento singular de la capacidad térmica —cuya dependencia con la temperatura recuerda la forma de la letra griega λ, por ello la llamaron transición-λ, como ya se ilustró en la *Fig.(8.21)*— el máximo de la capacidad térmica ocurre en el máximo de la densidad. Otros ejemplos en donde también se encuentran este tipo de capacidades térmicas, es en las transiciones orden-desorden o estructurales, en las aleaciones, en la transición ferroeléctrica de ciertos cristales, en la transición Ferro-Para de los imanes. Y por ello someteron a observación bajo *rayos X* al helio, sin poder detectar un cambio estructural ¿Qué es lo ocurre entonces?

Los Keesom[122] continuaron con las mediciones de la capacidad térmica con mayor precisión y al pasar por la línea-λ observaron un cambio tan repentino, que sólo lo pudieron explicar mediante un aumento brutal de la conductividad térmica.[123] Esta obser-

[121] Hemos visto que el agua muestra una β negativa entre 0 y $4\ ^oC$.

[122] Padre e hija.

[123] La conductividad térmica, al igual que la conductividad eléctrica, etc., son propiedades de la termodinámica de procesos irreversibles, que nos permiten



Información experimental sobre las fases del He^4, en el espacio (T, p), obtenida por los Keesom.

vación inició el camino que llevó al descubrimiento de la superfluidez, y nuestro objetivo es estudiar únicamente los aspectos termodinámicos del helio. De la información termodinámica experimentalmente obtenida por los Keesom, se puede apreciar la ausencia del típico punto triple de coexistencia de tres fases Sólido-líquido-vapor; la existencia de dos puntos triples en los extremos de la línea-λ, en uno coexisten la fase sólida y los dos helio-I y helio-II, para los valores $P_{\lambda_1} = (1.76\ K, 29.7\ atm)$. Para estos valores la línea-λ se reúne con la curva de fusión del helio. En el otro extremo de la línea-λ para $P_{\lambda_2} = (2.17\ K, 0.05\ atm)$, se tiene la coexistencia del vapor con los líquidos. Queda claro que en el diagrama está la información experimental del helio, y si ahora aplicamos las leyes de la termodinámica, obtendremos información adicional. Veamos, por ejemplo, la ecuación de Clausius-Clapeyron para en la región de coexistencia sólido-líquido, que nos dice cómo varía la presión de saturación con la temperatura:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat} = \frac{S_{líq} - S_{sól}}{V_{líq} - V_{sól}}.$$

Es posible apreciar que a temperaturas $T < 1\ K$, la pendiente de la curva de saturación en la coexistencia del sólido con los líquidos, es casi cero, de manera que cuando $T \to 0$, ambas entropías $S_{líq} = S_{sól}$, son iguales. Entonces, a bajas temperaturas, la entropía deja de ser una variable relevante. Debe quedar claro que la información contenida en el diagrama (p, T), en donde se muestran las fases, es una

evaluar los tiempos en los que ocurren ciertos procesos. Por ejemplo, un sistema dividido en dos pedazos a temperaturas diferentes, ¿qué tan rápido igualan sus temperaturas? La respuesta depende de la conductividad térmica y de la magnitud de la conducción de calor, $\dot{Q}$.

información experimental, y ésta nos debe decir cómo es el comportamiento de la energía interna. Así podremos establecer la razón por la cual la fase líquida es la que se realiza a bajas temperaturas.

Consideremos la ecuación de Gibbs que resulta de comparar a las dos fases saturadas que coexisten en un estado dado (T, p). Comparemos la energía interna del helio líquido con las del helio sólido, es decir:

$$U_{liq} - U_{sol} = \Delta U = T\Delta S - p\Delta V,$$

en donde p es la presión de coexistencia y ΔS se determina de la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\Delta S = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} \Delta V,$$

que al introducirla en la ecuación de Gibbs, resulta:

$$U_{liq} - U_{sol} = T\left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} - \frac{p}{T}\right]\Delta V.$$

Debemos tener la información experimental que nos diga cómo se comporta cada uno de los términos, para saber cómo es la ΔU. La temperatura T siempre es positiva y para el helio, la diferencia $\Delta V = V_{liq} - V_{sol}$ como función de la temperatura se indica en la *Fig.(8.27a)* y esa diferencia es positiva.

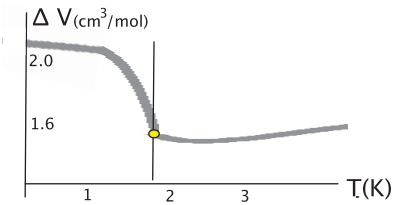


Fig.(8.27a) Diferencia entre los volúmenes de las fases $\Delta V = V_{liq} - V_{sol} > 0$, del He^4, como función de la temperatura T.

De manera que sólo resta estudiar el comportamiento del paréntesis cuadrado y para ello no apoyaremos en la información experimental contenida en la *Fig.(8.27b)*.

Ahí podemos observar que[124] existe un punto sobre la curva de coexistencia *sólido – líquido* tal, que la tangente en ese punto pasa

[124]Note que cuando tenemos una recta que pasa por el origen su ecuación es $y = mx$, donde m es la pendiente. La derivada de esta recta es $m = dy/dx$, así que una manera de escribir la ecuación de una recta que pasa por el origen es: $dy/dx - y/x = 0$. Y en general $dy/dx - y/x = -a/x$, donde a es la ordenada al origen.

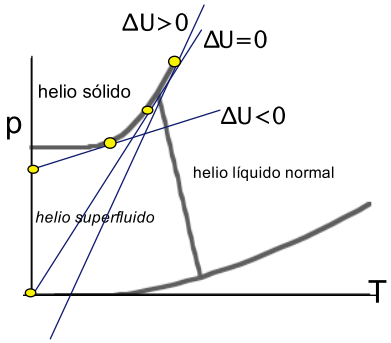


Fig.(8.27b) Cuando $\Delta U \leq 0$, la energía del estado líquido es menor que la del sólido. Así que a presiones menores de $25\ atm$ y a temperaturas menores que $1.7^o K$ el helio debe ser líquido.

por el origen, y la temperatura vale $T = 1.70\ ^oK$, justamente ahí a la diferencia de energias le corresponde el valor $\Delta U = 0$, es decir la energía del sólido y del líquido son iguales. Este valor de la temperatura es muy cercano al valor para el cual la línea-λ se une con la curva de fusión $T = 1.76\ ^oK$. De manera que podemos concluir que por debajo de la temperatura $T = 1.70\ ^oK$, el helio líquido tiene menos energía que el helio sólido.

Superconductores

De todas las teorias sobre las propiedades de los materiales, el fenómeno superconductor ha jugado un papel único. En 1911 fue descubierta la conductividad infinita a bajas temperaturas, a temperatura del helio líquido, cuando aún la conductividad de los metales a alta temperatura no se entendía nada bien. A la mecánica cuántica la faltaban varios años para estar totalmente establecida, y cuando lo fue, aparece en 1933 el efecto Meissner, el diamagnetismo perfecto con el que se demuestra que el estado superconductor es un estado termodinámico de equilibrio y de aquí se siguen las descripciones termodinámicas, fenomenológicas de Gorter-Casimir con el modelo de **dos fluidos** *(1934), y de Ginzburg-Landau en términos del* **parámetro de orden** *(1950). Ya desde 1933 todas las herramientas teóricas necesarias para explicar el estado superconductor estaban ahí, pero tuvieron que pasar todavía 24 años más, en 1957, para tener el modelo microscópico que lo explicara. Y todavía aún más, 30 años después, en 1987, se descubre el estado superconductor en cerámicas, a temperaturas altas, a temperatura del nitrógeno líquido, y totalmente inesperadas en estos materiales. Y ocurre que también la con-*

ducción normal en estos materiales parece extraña y es necesario tener un modelo que la explique.

Kamerlingh Onnes en 1913 en una Comunicación[125]*, escribe:*

It was also with the aid of the new helium cryostat that I discovered the extraordinary behaviour of the electric resistance of some metals at the lowest temperature
Kamerlingh Onnes

E inicia, describiendo el comportamiento de la resistividad de los metales como función de la temperatura; comportamiento que resulta de los modelos que en ese momento eran físicamente aceptables. Estas investigaciones condujeron finalmente al descubrimiento de la superconductividad.

Onnes consideraba increible que la resistividad eléctrica, ρ, de los metales puros como el oro, el platino, la plata, etc. disminuyera casi linealmente con la temperatura en un amplio intervalo; desde la temperatura ambiente hasta la temperatura a la que el nitrógeno es líquido. Los posibles comportamientos se muestran en la Fig.(8.28), resistividad, ρ, contra temperatura T. Al extrapolar alguna de las curvas

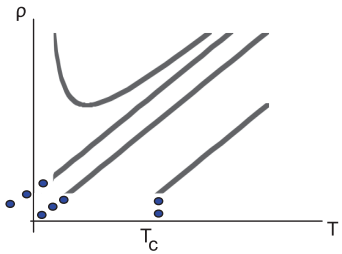


Fig.(8.28) Gráfica de la resistividad eléctrica contra la temperatura T, correspondientes a diferentes posibles modelos de la época, salvo la recta que súbitamente baja a cero una temperatura finita, T_c, y que fue el descubrimiento de Onnes.

de la figura hacia temperaturas cercanas al cero absoluto, pueden ocurrir varias cosas, por ejemplo, que la resistividad se haga negativa, lo que no tiene sentido. También puede ocurrir que la resistividad se haga cero antes de llegar al cero absoluto, lo cual en ese momento a Onnes le resultaba también inadmisible, como lo menciona en esa comunicación. Entonces, para aclarar el asunto, consideró necesario hacer mediciones a temperaturas aún más bajas que las conseguidas por Dewar con el hidrógeno líquido, y para ello disponía ya del helio líquido y así podía continuar con el estudio del comportamiento de estos metales con una mayor precisión.

De hecho Dewar fue el primero en licuar el hidrógeno y quien observó la disminución lineal de la resistividad con la disminución de la temperatura en sus propios

---

[125] *Comunicaciones del laboratorio de la Universidad de Leiden, Netherlands, Suppl.* **34b**, *1913, pp. 55-70, Kamerlingh Onnes*, reimpreso en Selected Reprints, Published for the American Association of Physics Teachers.

termómetros eléctricos. Observó una disminución apreciablemente más lenta en el platino, como la que se observa en la parte baja de la gráfica curva en la Fig.(8.28), por ello Dewar sugirió también que podría ocurrir la transición del metal conductor al aislante. A temperaturas altas los electrones de conducción los visualizó como los electrones evaporados de los átomos, al bajar la temperatura la nube de electrones condensa fijándose a sus átomos, exhibiendo así que cuando $T \to 0$, la resistividad tiende a infinito, $\rho \to \infty$, como lo muestra la curva a bajas temperaturas en la Fig.(8.28).

Onnes comenta en esta comunicación de 1913 que M. Clay y él iniciaron una investigación experimental para determinar la variación de la resistividad con la temperatura apoyados en una concepción específica de la teoría electrónica del metal. Por supuesto que esta concepción estaba presente desde antes de 1908 y fue una de las razones para la licuefacción del helio, el último de los gases permanentes, ya que daría acceso a temperaturas más bajas que las conseguidas por Dewar con el hidrógeno. Con estas temperaturas podría definir el comportamiento de la resistividad, ρ, de las posibles extrapolaciones. Esclarecer cuál de los dos casos extremos: $\rho \to 0$ o $\rho \to \infty$ cuando $T \to 0$, se realiza.

El modelo de conductor eléctrico que tenía en mente sólo fue posible por las contribuciones de J. J. Thomson al descubrir el electrón, de Paul Drude al describir las consecuencias de la existencia del gas de electrones libres en un metal y en las propiedades ópticas de los materiales y H. A. Lorentz con la teoría del electrón en interacción con los campos electromagnéticos de Maxwell y en particular también con las propiedades de conducción eléctrica y térmica en los metales.

En la teoría de Drude todo metal contiene un número muy grande de electrones libres que, al igual que los átomos y moléculas del sólido, también participan del movimiento térmico. Un teorema de la física de ese momento, la física clásica, nos dice que la energía cinética media de una partícula está en relación directa con la temperatura del medio en el que se encuentra. Los electrones clásicos en el metal clásico se mueven a velocidades muy grandes pero sólo durante tiempos muy pequeños, que es el tiempo entre colisión y colisión con los iones de la red. Si durante ese tiempo el metal no está sujeto a ningún campo eléctrico, los electrones libres se moverán, entre colisión y colisión, indiscriminadamente en todas las posibles direcciones y no hay transporte neto de carga en una dirección preferente. Pero al conectar un campo eléctrico esto cambia porque la velocidad de los electrones del gas se incrementa ahora sí en una dirección preferente, que es la dirección del campo.

Con este modelo, Drude obtuvo la expresión para la conductividad eléctrica del gas de electrones clásicos. Consideremos a un electrón de masa m y carga e, en un campo eléctrico constante y apliquémosle la ley dinámica de Newton

$$m\frac{d\Delta v}{dt} = eE,$$

Hacemos esto sólo para determinar qué es lo que le ocurre al electrón entre dos colisiones consecutivas. La solución que exhibe la acción sistemática del campo es

$$\Delta v(\tau) = \frac{e}{m} E\, \tau,$$

en donde $\Delta v(\tau) = v(\tau) - v(0)$, es la diferencia de velocidades entre colisiones consecutivas. Si promediamos sobre todos los posibles valores iniciales $v(0)$ obtendremos, $\overline{\Delta v(\tau)} = v(\overline{\tau}) = v_s$, que es la velocidad de arrastre, o sistemática, generada por el campo eléctrico externo

$$v_s(\overline{\tau}) = \frac{e}{m} E\, \overline{\tau},$$

en donde $\overline{\tau}$, es el tiempo medio entre colisiones. Con N electrones libres en el metal, la corriente eléctrica es

$$j = Nev_s(\overline{\tau}) = \frac{Ne^2\overline{\tau}}{m}\, E = \frac{Ne^2 l}{mv}\, E = \sigma E,$$

en donde con la última igualdad hemos definido a σ, la conductividad eléctrica, y además hemos expresando el tiempo medio entre colisiones como

$$\overline{\tau} = \frac{l}{v},$$

en donde l, es el camino libre medio entre las colisiones y v, la velocidad media de origen térmico cuyo valor es muy grande comparado con la velocidad de arrastre v_s. Esta es la expresión derivada por P. Drude, con el modelo del gas clásico de electrones, para la conductividad eléctrica. Aunque todavía se puede hacer algo, como lo hace H. A. Lorentz en su libro,[126] *que es eliminar la masa de los electrones con ayuda de la conexión entre la energía cinética media y la temperatura*

$$\frac{1}{2}mv^2 = \alpha T.$$

De manera que la conductividad eléctrica del gas de electrones de Drude-Lorentz es:

$$\sigma = \frac{Ne^2 lv}{2\alpha T}.$$

La resistiviad ρ es el inverso de la conductividad σ y por supuesto que es trivial obtenerla como

$$\rho = \left(\frac{2\alpha}{Ne^2 lv}\right) T.$$

Como lo hizo Lorentz, se puede afirmar que la disminución de la temperatura implicará también una disminución lineal de la resistividad, como sorprendía a Onnes. Aquí es necesario observar que el camino libre medio también es una función de la temperatura, $l(T)$, al igual que la velocidad v, aspecto que Lorentz deja de lado y por ello resulta la relación lineal. Ya mencionamos que Dewar había detectado esta clase de comportamiento en los termómetros de resistencia eléctrica que empleaba para determinar la temperatura del hidrógeno líquido. Y también obtendremos mágicamente otros resultados.

Así que tenemos que agregar otras posibles especulaciones. Por ejemplo, que en los metales al disminuir T, también se hacen menos violentas las vibraciones de los iones y los electrones tendrán una mayor libertad de moverse, entonces el camino libre medio, l, crecerá disminuyendo ρ. Y notablemente, hay otro posible comportamiento como lo indicó Kelvin, que consiste en que al disminuir la temperatura, el número de electrones libres disminuye. Este comportamiento lo describe más dráticamente Onnes, en esta **comunicación**, *al decir que al bajar la temperatura el vapor de electrones de conducción, condensa nuevamente a los átomos y así es posible la transición al aislante, no conductor, ya que si $N \to 0$ entonces $\rho \to \infty$. Así que, para poder decidir cuál de estos comportamientos se realiza en los metales, es necesario observar su resistividad a temperaturas más bajas y Onnes ya había licuado el helio y con él podía enfriar esos metales.*

Lo que de ninguna manera se esperaba era que súbitamente a una temperatura dada, la resistividad se fuera a cero discontinuamente. Y que la mayoría de los

[126] Ecuación (114), pág. 64 en *The theory of electrons* and its applications to the phenomena of light and radiant heat, H. A. Lorentz, Dover, Pub. 1909, 1915.

elementos metálicos o aleaciones metálicas mostraran una temperatura propia y característica de la transición superconductora, como la llamó Onnes.

Efecto Meissner

Onnes tenía serias dudas acerca de la aplicabilidad de la termodinámica a su *superconductor*, caracterizado por él únicamente por la conductividad infinita, o resistividad cero, y a pesar de ello continuó examinando su comportamiento. Estas dudas habían surgido al observar la respuesta del superconductor ante el campo magnético. En 1913 Onnes observó que la superconductividad era destruida por la presencia de campo magnético. Dicho de otra forma, en ausencia de campo magnético externo la temperatura de transición superconductora será T_c, si conectamos el campo a esa temperatura el material se hace normal y será necesario bajar aún más la temperatura para lograr tener de nuevo el estado superconductor. Si aumentamos aún más la intensidad del campo la temperatura tiene que ser disminuida para lograr la transición. A este campo que destruye el estado superconductor le llamaremos el campo crítico, $H_c(T)$. Y si continuamos así aumentando el campo y bajando la temperatura debemos de tener un campo crítico para el cual aún a temperatura tendiente a cero ya no exista el estado superconductor. Lo mencionado aquí se ilustra en la *Fig.(8.29)*.

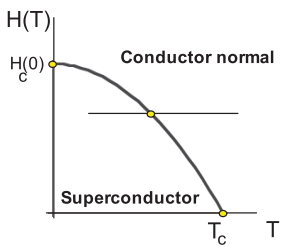


Fig.(8.29) En ausencia de campo magnético, la transición superconductora ocurre a la temperatura T_c. En presencia de campo la temperatura de transición es menor.

Justamente la línea separa las dos regiones asociadas a los dos tipos de conducción. Pero no hemos dicho nada acerca del campo de inducción magnética B en el interior del material. Un metal normal es completamente permeable al campo magnético, transparente. Y si conectamos o desconectamos la corriente de la bobina que genera el campo externo en el que se encuentra el metal en estudio, se inducirán corrientes que rápidamente decaen a cero porque el metal es normal y tiene una conductividad finita, una resistividad

diferente de cero, hay disipación. Si el metal es superconductor ¿qué ocurre con la corriente? Onnes deseaba estudiar la respuesta magnética del superconductor, sin embargo cometió el error de estudiar la respuesta magnética de un cascarón metálico, algo que estaba hueco. El resultado no era claro, sólo sabía que el campo destruía el estado superconductor. En 1933 Meissner y Ochsenfelt hicieron el experimento con una esfera sólida, y así se descubre el llamado efecto Meissner. Se inducen corrientes en el superconductor que no desaparecen, no hay disipación. Y las corrientes superficiales son tales que implican que hay algo más, algo fundamental y que establece una consistencia con la inducción de Faraday.

Veamos la *Fig.(8.30)*. Sea el estado inicial, (a), que corresponde a la ausencia de campo y a una temperatura $T>T_c$, en la región de metal normal. Si hacemos el proceso desde el estado (a) $\rightarrow$ (b), conectando isotérmicamente el campo hasta el valor asociado al estado señalado por (b); se inducirán corrientes pero rápido desaparecen por la disipación en el metal normal y el campo inducido en el interior es igual al campo generado por la bobina, $\mathbf{B} = \mathbf{H}$, no hay polarización magnética del material.

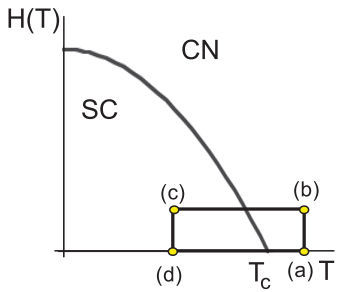


Fig.(8.30) Empezando en el estado (a) y siguiendo dos trayectorias diferentes, el objetivo es llegar a (c). Onnes observó que considerando sólo a la conductividad σ, infinita, el estado superconductor(SC) en (c), depende de la trayectoria. Meissner mostró que existe el diamagnetismo perfecto.

El siguiente paso consiste en bajar la temperatura a campo externo constante para entrar en la región asociada al estado superconductor en el proceso (b) $\rightarrow$ (c). Y sabemos que la ley de Ohm puede escribirse como

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{J}}{\sigma},$$

en donde σ es la conductividad, J la corriente y E el campo electrico. Si el material es superconductor al estilo de Onnes, que significa

que para ese material únicamente la conductividad es infinita, entonces el campo eléctrico en el material es cero. Además de la ley de Inducción de Faraday

$$rot\ \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t},$$

vemos que implica que para el superconductor el campo de inducción debe permanecer constante en el tiempo, $\mathbf{B} = constante$. De manera que el estado $(\mathbf{c})$ está caracterizado por los valores

$$(\mathbf{c}) : (T < T_c, H, B = H).$$

Es posible seguir otra trayectoria para llegar a $(\mathbf{c})$, por ejemplo por el camino $(\mathbf{a}) \to (\mathbf{d}) \to (\mathbf{c})$. Ahora veremos cuál es el resultado que hizo dudar tanto a Onnes. Siguiendo la trayectoria $(\mathbf{a}) \to (\mathbf{d})$, es necesario disminuir la temperatura en ausencia de campo hasta la región superconductora, a temperatura $T < T_c$ justo por debajo del punto $(\mathbf{c})$. Para llegar a $(\mathbf{c})$ es necesario conectar el campo $\mathbf{H}$ hasta su valor en $(\mathbf{c})$, pero el campo de inducción era cero al entrar a la región superconductora. Por ello el estado $(\mathbf{c})$ está caracterizado por los valores

$$(\mathbf{c}) : (T < T_c, H, B = 0).$$

El estado $(\mathbf{c})$ al final de esta trayectoria no es el mismo, pero las condiciones externas que el experimental controla si son las mismas. La respuesta del material no es la misma: la respuesta ha dependido de la trayectoria. Esto significa que el superconductor de Onnes —sólo conductividad infinita— tiene memoria y no debe de ser sujeto de estudio con la herramienta de la termodinámica.

El resultado experimental de Meissner en 1933, realizado con una esféra sólida, muestra que independientemente del camino seguido para llegar al estado $(\mathbf{c})$, a temperatura menor que la de transición y en presencia de campo magnético externo $\mathbf{H}$, el campo de inducción magnético $\mathbf{B}$, al interior del superconductor es cero. Hay una expulsión del campo. Esta expulsión del campo es el *efecto Meissner*, el *Diamagnetismo Perfecto*, y su existencia hace que la transición, del metal normal al metal superconductor, sea una transición termodinámica.

El campo de inducción, $\mathbf{B}$, resulta de dos contribuciones: la externa y la generada internamente por la polarización magnética, entonces

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu \mathbf{H}.$$

En donde $\mu = \mu_0(1 + \chi)$ es la *permeabilidad magnética* del material. Recuerde que en la teoría electromagnética se dice que para $\mu < 1$ el material es diamagnético, es decir que la intensidad del campo en el interior del material es menor que el correspondiente

campo en ausencia de material. También que si $\mu > 1$ el material es paramagnético y si $\mu >> 1$ el material es ferromagnético. Si la magnetización cumple con la relación $\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$, donde χ es la susceptibilidad magnética, entonces para el estado superconductor es necesario que

$$\chi = -1.$$

O $\mu = 0$, éste es el *diamagnetismo perfecto*, pues se generan corrientes permanentes que cancelan el campo en el interior. Posteriormente veremos el modelo electrodinámico del superconductor, de los hermanos London, que predice que existe una capa de campo, una penetración superficial del campo.

Aprovechando la anterior, ahora obtendremos las ecuaciones que describen la transición del metal desde su fase normal a la fase superconductora. Consideremos el potencial de Gibbs por unidad de masa, pero debemos incluir también las variables que describen su comportamiento magnético, esto es

$$g = u - Ts + pv - Hm,$$

en donde $m = \mathbf{M}/M$, es la magnetización por unidad de masa, que para el estado normal es $m_n = 0$ y para el superconductor $m_s \neq 0$. La coexistencia de dos fases justamente en la curva $H_c(T)$, implica que $dg_n = dg_s$ que explícitamente es

$$du_s - Tds_s - s_s dT + pdv_s - H_c dm_s - m_s dH_c = du_n - Tds_n - s_n dT + pdv_n.$$

Pero

$$du_s = Tds_s - pdv_s + H_c dm_s$$

y

$$du_n = Tds_n - pdv_n.$$

Así que finalmente, de lo que resta de la condición que hemos impuesto, obtenemos la ecuación de Clausius-Clapeyron del superconductor:

$$\frac{dH_c(T)}{dT} = \frac{s_n - s_s}{m_s}.$$

Veamos que en efecto, existe consistencia con la información experimental empleada para construir la *Fig.*(8.30), para ello reescribamos esta ecuación de Clausius-Clapeyron de otra manera. La diferencia de entropias entre ambas fases es

$$s_n - s_s = m_s \frac{dH_c(T)}{dT} = -H_c(T) \frac{dH_c(T)}{dT}.$$

Exhibiendo que tenemos una transición de fase de primer orden. Ahora podemos ver que la Tercera Ley de la Termodinámica nos dice

que cuando $T \to 0$, las entropias tienden a cero. Pero como el campo $H_c(T=0)$ es diferente de cero, entonces la tercera ley obliga a que la pendiente del campo como función de la temperatura, cuando $T \to 0$ debe ser cero, y así se observa experimentalmente. Y el valor del campo crítico cuando la temperatura tiende a cero llega perpendicular al eje, como se aprecia en la $Fig.(8.31)$. De lo anterior también vemos que la transición a $0\ ^oK$ ocurre en ausencia de calor latente, y al acercarse a ese punto la transición de fase es de segundo orden. Lo mismo ocurre en la transición a campo cero $H_c(T_c)=0$, porque tenemos que $s_n - s_s = 0$, el calor latente es cero.

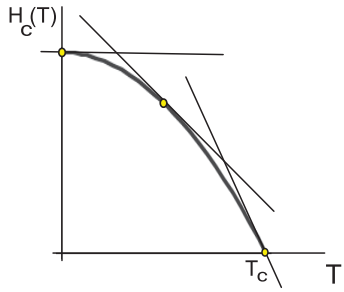


Fig.(8.31) La ecuación de Clausius-Clapeyron permite determinar el comportamiento de la función $H_c(T)$. Para que exista consistencia con la tercera ley, la función debe tener pendiente cero en la vecindad de $T=0$. Ahí debe ocurrir que la transición de fase es de segundo orden, así como también en la vecindad de T_c.

Podemos obtener las ecuaciones de Ehrenfest, que vimos en §47. Derivando a ambos lados a la ecuación de Clausius-Clapeyron y multiplicando por la temperatura obtenemos que la diferencia de capacidades térmicas es:

$$T\left(\frac{\partial s_n}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial s_s}{\partial T}\right)_p = c_p^{(n)} - c_p^{(s)} = -T\left(\frac{\partial}{\partial T}H_c(T)\frac{dH_c(T)}{dT}\right)_p .$$

Y cuando el campo crítico tiende a cero, que es cuando la temperatura tiende a T_c resulta la ecuación de Rutgers:

$$c_p^{(n)} - c_p^{(s)} = -T_c\left(\frac{dH_c(T)}{dT}\right)^2 |_{T=T_c},$$

de donde ser ve que $c_p^{(s)} > c_p^{(n)}$. Esta clase de superconductores, de baja temperatura, casi son insensibles a la presión, pero eso no es válido para los superconductores de alta temperatura.

Descripción termodinámica de Gorter-Casimir.[127]

Allá por el 1919, Tammann propuso que los átomos en la aleaciones podían distribuirse en un arreglo más o menos ordenado, en cuya generación compiten dos efectos opuestos, por un lado el efecto térmico, tal que al aumentar la temperatura por transferencia de calor y de entropía del exterior a el sistema, este se desordena. Y, por otro lado, compitiendo a favor del orden tenemos a las interacciones a nivel microscópico que llevan al sistema a ocupar los mínimos del potencial. Toscamente, como si fueran las canicas blancas y rojas en un típico tablero de damas chinas. De manera que con las aleaciones de Tammann se inició la descripción de las transiciones orden-desorden que Gorsky[128] *continuó, construyendo el típico modelo microsópico, en mecánica estadística. Posteriormente Bragg-Williams*[129] *en 1934 introducen definiciones explícitas del parametro de orden, de corto y de largo alcance en el material. De manera que en el ambiente se encontraba ya la idea de un parámetro de orden que posteriormente L. Landau emplea como sólo él lo puede hacer.*

Pero antes, en 1933 Rutgers y Ehrenfest inician los primeros intentos serios de estudiar al superconductor como una transición de fase termodinámica. De hecho es en ese tema que Ehrenfest introduce la bien conocida clasificación de las transiciones de fase. Pero fueron Gorter-Casimir en 1934 que desarrollaron el tratamiento de las transiciones de fase en términos de una cierta clase de orden y por primera vez en términos del modelo de dos fluidos. La introducción de un parámetro de orden como una variable termodinámica adicional requiere de que se cumpliran varias condiciones:

a) el metal en el estado superconductor debe poseer una fase ordenada o condensada, y el potencial termodinámico total estará caracterizado por el parámetro de orden.

b) el parámetro de orden es cero cuando $T = T_c$ y vale la unidad cuando $T = 0^o K$.

Finalmente el modelo de dos fluidos aparece cuando Gorter y Casimir afirman que de la densidad total de electrones de conducción, ρ, una parte condensa a la fase ordenada, la superconductora, y que denotaremos por ρ_s y el resto de los electrones de conducción, $\rho_n = \rho - \rho_s$, permanecen normales. Si el potencial termodinámico asociado a los electrones normal es G_n y el asociado a los electrones superconductores es G_s, el total que describe al sistema es

$$G = \left(\frac{\rho_n}{\rho}\right)^{1/2} G_n + \left(\frac{\rho_s}{\rho}\right) G_s = (x)^{1/2}\, G_n + (1-x)\, G_s,$$

en donde se han definido la fracción normal $x = \rho_n/\rho$ y la fracción superconductora $1 - x = \rho_s/\rho$. Este modelo de dos fluidos de Gorter-Casimir tiene una aplicabilidad muy reducida, porque los resultados que genera no son correctos. Tampoco el efecto Meissner está incluido. Y finalmente no se justifica esa asimetría en el peso con el que aparecen en el potencial las contribuciones normal y super. Es posible seguir la técnica usual para determinar el valor de x para el estado de equilibrio que consiste

[127] *Theory of superconductivity*, *J. Bardeen*, Encyclopedia of Physics, Edited by S. Flügge, Springer-Verlag, Berlin, 1956, Vol. XV

[128] *W. Gorsky*, Z. Physik **50**, 64, 1928.

[129] *W. L. Bragg and E. J. Williams*, Proc. Roy. Soc. (London) **A145**, 699 (1934). *Statistical Mechanics*, *R. K. Pathria*, Pergamon Press, 1972, Sec. **12.5** *A dynamical model for phase transitions.*

en buscar el mínimo del potencial aplicando la condición:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right) = \frac{1}{2}x^{-1/2}G_n - G_s = 0.$$

Ecuaciones electromagnéticas de London[130]

En 1935 los hermanos London construyeron una teoría fenomenológica de los superconductores, agregando a las ecuaciones de Maxwell las condiciones que obedece la corriente superconductora en su acoplamiento con los campos $\mathbf{E}$ *y* $\mathbf{B}$*. La teoría consiste esencialmente en postular la existencia de dos fluidos, como lo hicieron Gorter y Casimir en 1933, de manera que en el metal tendremos al fluido normal de electrones con una densidad* ρ_n*. y al superfluido de electrones con* ρ_s *pero tal que contribuyen al número total de electrones por unidad de volumen como* $\rho = \rho_n + \rho_s$*, y cada componente tiene sus correspondientes velocidades* v_n *y* v_s*, respectivamente. Con estas definiciones es ya posible introducir el postulado dinámico básico, que se agrega a la colección de ecuaciones de Maxwell para la materia, y que es en esencia la ecuación dinámica de Newton para los electrones superfluidos sujetos a un campo eléctrico* $\mathbf{E}$*:*

$$\frac{d\mathbf{j}_s}{dt} = \frac{\rho_s e^2}{m}\mathbf{E}, \tag{8.18}$$

esta es la primera ecuación de London, en donde $\mathbf{j_s} = e\rho_s\mathbf{v}_s$*. A través de este postulado vemos que la corriente superconductora no es afectada por el mecanismo de disipación típico que produce una conductividad finita, de hecho este mecanismo actúa sólo sobre la componente normal que satisface la típica ley de Ohm*

$$\mathbf{j}_n = \sigma\mathbf{E}, \tag{8.19}$$

en donde $\mathbf{j}_n = e\rho_n\mathbf{v}_n$*. Para obtener a las ecuaciones que describen a los campos recordemos dos de las ecuaciones de Maxwell, que deberán ser modificadas adecuadamente para el superconductor.*

$$\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t} = -\nabla\times\mathbf{E} \tag{8.20}$$

$$\nabla\times\mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t}. \tag{8.21}$$

Estas ecuaciones nos permiten relacionar los campos con sus fuentes, las corrientes que fluyen en la materia. Pero hemos visto que el efecto Meissner implica la generación de corrientes en la superficie de manera tal que se cancele el campo de inducción, $\mathbf{B} = 0$*, en el interior del superconductor. Pero en el exterior el campo de inducción es* $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$*. Sin embargo, en la superficie el cambio no es discontinuo, debe haber una distribución de corriente y también de campo aún en el interior del superconductor. Para obtener el campo necesitamos modificar a la ec.(8.21), en primer lugar* $\mathbf{j}$ *debe ser sustituida por la corriente superconductora* $\mathbf{j}_s$*, ya que tanto la corriente normal como la* $\partial\mathbf{D}/\partial t$*, son cero para cambios lentos en el tiempo y debido a que rápidamente se amortiguan. Para el superconductor, tenemos:*

$$\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t} = -\nabla\times\mathbf{E} \tag{8.22}$$

$$\nabla\times\mathbf{B} = \mu_0\,\mathbf{j}_s. \tag{8.23}$$

[130] *The electromagnetic ecuations of the superconductor*, *F. and H. London*, Proc. Roy. Soc. (London), **A149**, 1935, pages 71-88.

Sustituyendo la primera ecuación de London, dada por ec.(8.18), en ec.(8.22), obtenemos

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\left(\frac{m}{\rho_s e^2}\right) \nabla \times \frac{\partial \mathbf{j_s}}{\partial t}. \tag{8.24}$$

Y eliminando la corriente con ayuda de (8.23) tenemos que

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\lambda_L^2 \nabla \times \nabla \times \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \tag{8.25}$$

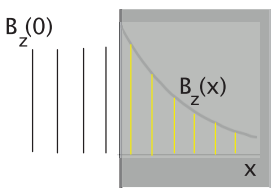
en donde el cuadrado de la longitud de penetración de London

$$\lambda_L^2 = \left(\frac{m}{\mu_0 \rho_s e^2}\right), \tag{8.26}$$

es un parámetro fenomenológico en la teoría de los London. Sustituyendo el valor de la masa y carga del electrón y si suponemos una concentración típica de metales, $\rho_s = 4 \times 10^{28}/m^3$, entonces $\lambda \sim 10^{-6} cm$. Finalmente de la relación $rot\,(rot\mathbf{A}) = \nabla\,(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$ y de $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ tenemos

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \lambda_L^2 \nabla^2 \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}. \tag{8.27}$$

Esta es la ecuación que debe satisfacer el campo de inducción $\mathbf{B}$*. Consideremos un ejemplo simple. Sea la superficie plana frontera exterior de un superconductor en presencia de un campo magnético externo paralelo a la superficie, como se indica en la figura:*



De la electrodinámica de los hermanos London, para los superconductores, se obtiene la longitud de penetración del campo.

De la geometría vemos que el campo de inducción tiene sólo una componente $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ *y la ecuación (8.27) se transforma en una ecuación escalar para* $\dot{B}_z(x,t)$*:*

$$\dot{B}_z(x,t) = \lambda_L^2 \frac{\partial^2 \dot{B}_z(x,t)}{\partial x^2}, \tag{8.28}$$

cuya solución es

$$\dot{B}_z(x,t) = \dot{B}_z(0,t) e^{-x/\lambda_L}.$$

Esto significa que $\dot{B}$ *decae exponencialmente a cero al penetrar en el material. Pero el efecto Meissner nos dice que no son los cambios en el flujo magnético lo que debe ser cero en el interior del superconductor sino el flujo mismo. Por ello los hermanos London sugirieron que el comportamiento del superconductor es adecuadamente descrito por*

$$B_z(x,t) = B_z(0,t) e^{-x/\lambda_L},$$

para el interior, y por ello λ_L es una distancia relacionada con la profundidad de penetración del campo. Es posible generar este mismo resultado si la ec.(8.24) es reemplazada por otra más restrictiva en la que se han eliminado las derivadas temporales. Llegamos finalmente a las ecuaciones de London

$$\frac{d\mathbf{j}_s}{dt} = \frac{\rho_s e^2}{m}\mathbf{E}$$

y

$$\mathbf{B} = -\left(\frac{m}{\rho_s e^2}\right)\nabla \times \mathbf{j_s}.$$

La primera, como ya lo hemos dicho, describe el flujo sin resistencia, la conductividad infinita. La segunda, que sustituye a la ley de inducción de Faraday, introduce el diamagnetismo perfecto. Estas ecuaciones son de origen fenomenológico en el sentido de que no explican el estado superconductor, sólo lo describe. Y continuando con la descripción, podemos decir que como ya conocemos el campo podemos determinar las corrientes superficiales que se generan en el superconductor con ayuda de la ec.(8.23):

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0\, \mathbf{j}_s. \tag{8.23}$$

Que debido a la geometría se reduce a

$$-\frac{\partial B_z(x)}{\partial x} = \mu_0 (j_s)_y$$

y consecuentemente la corriente superconductora en la superficie es

$$(j_s(x))_y = (j_s(x=0))_y\, e^{-x/\lambda_L}.$$

Que nos dice que la corriente superconductora también se encuentra hasta una profundidad caracterizada por λ_L, que es inversamente proporcional a la raiz cuadrada de la densidad n_s. Esta densidad de superelectrones, decrece al aumentar la temperatura hasta hacerse cero en la temperatura crítica, y al hacerse cero, la longitud de penetración se hace infinita, permeando el campo magnético a todo el material.

Criterio de superfluidez de Landau

Para 1928 se logró entender con ayuda de la mecánica cuántica qué pasa con los conductores normales, se logró visualizar la aparición de la resistencia eléctrica como la dispersión de los electrones por los iones de la red si estos, los iones, no se encuentran en el lugar correspondiente a la configuración de red perfecta. Si la red es perfecta, periódica perfecta y los iones ni siquiera se mueven, entonces los electrones se moverán libremente. No con cualquier valor de su momento, o velocidad, porque se tienen valores permitidos y valores prohibidos. Pero si los electrones ocupan esos estados de momento permitido y la red es perfecta no hay dispersión, no hay resistencia. Por eso este modelo es de juguete, es irreal, ya que las desviaciones de la red perfecta son producidas por las oscilaciones de los iones alrededor de sus posiciones de equilibrio, por las dislocaciones, por los huecos, etc. La red no es perfecta por los defectos. Y las oscilaciones de los iones son fuertemente dependientes de la temperatura, la temperatura puede generar defectos y modificar las propiedades de conducción. Hay otras desviaciones de la red perfecta que son independientes de la temperatura y una de ellas es la presencia de impurezas.

Si tenemos una colección de estados de momento permitidos ¿cómo se acomodan los electrones en estos estados? Para 1928 ya se sabía que los electrones satisfacen el principio de exclusión de Pauli, y se dice que son **fermiones** *porque la presencia de un electrón en un estado de momento dado excluye la presencia*

de cualquier otro en ese mismo estado. También hay partículas que se distribuyen de manera que muchas de ellas pueden estar en el mismo estado. Este tipo de partículas fueron reconocidas por Bose y Einstein y se dice que son partículas de **bose** *o* **bosones**. *Con estos antecedentes podemos pasar a discutir una idea de Landau, tan simple que parece increible cómo ayuda a visualizar los fenómenos de ausencia de fricción que caracterizan tanto a la transición superconductora, en los metales, como la superfluida en el helio superfluido. Por simplicidad consideremos un fluido estático y en su interior un objeto en movimiento. Si hay fricción entre el objeto y el fluido, parte de la energía cinética del objeto se pierde, disipándose, pasando a formar parte de la energía interna del fluido. Pero si el fluido o el medio, en el que se mueve el objeto, se encuentra a bajas temperaturas entonces este líquido cuántico no puede recibir energía en forma contínua con cualquier valor. Debemos encontrar la condición que debe satisfacer el objeto para que al desplazarse en el interior del líquido produzca una excitación. Einstein mostró que la energía de una excitación de masa cero y momento* $\mathbf{q}$, *debe ser*

$$\epsilon(q) = c\, q,$$

en donde c *es la velocidad de propagación de la excitación, y* q *es la magnitud de su momento. Entonces consideremos que un objeto con momento* $\mathbf{p}$, *se desplaza en un medio. Cuando colisiona con el medio producirá una excitación tal que la energía y el momento del sistema sean cantidades conservadas. Como indica la Fig.(8.32).*

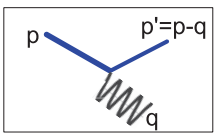


Fig.(8.32) Colisión de una partícula de momento lineal $\mathbf{p}$, *con el medio en el que se mueve. Produce una excitación de momento* $\mathbf{q}$, *y como hay conservación de momento el nuevo momento de la partícula es* $\mathbf{p}' = \mathbf{p} - \mathbf{q}$.

Entonces por conservación de energía, $E(p) = E'(p') + \epsilon(q)$, *se obtiene que:*

$$E - E' = \frac{p^2}{2m} - \frac{p'^2}{2m} = \epsilon(q).$$

Y con la conservación de momento $\mathbf{p} = \mathbf{p}' + \mathbf{q}$, *podemos obtener que:*

$$\epsilon(q) = \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \mathbf{q} - \frac{q^2}{2m}.$$

Y si la velocidad del objeto es $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ *debe cumplirse que*

$$v \geq v\ cos\ \theta = \frac{\epsilon(q)}{q} + \frac{q}{2m}.$$

Si el objeto que se mueve en el interior del líquido cuántico es un tubo capilar cuya masa $m \to \infty$, *entonces diremos que una excitación de energía* ϵ *y momento* q *no podrá crearse a menos que*

$$v \geq \frac{\epsilon(q)}{q} = c,$$

en donde c es la velocidad de propagación de las excitaciones, que puede identificarse con la velocidad de propagación del sonido en el líquido. Entonces a velocidades menores

$$v < \frac{\epsilon(p)}{p} = c,$$

el líquido fluye sin disipación, sin fricción, a través del capilar como ocurre con el helio superfluido a temperaturas menores que la temperatura T_λ de transición. Y para velocidades mayor o igual que c:

$$v \geq c,$$

se producirán excitaciones y su producción genera la fricción, la disipación, la viscosidad. Existe entonces una velocidad crítica

$$v_c = c,$$

que separa estos dos comportamientos. Esto se ve muy bonito pero los números que predice no son correctos. Sin embargo, cualitativamente esta descripción es muy satisfactoria. La anterior descripción corresponde al fenómeno de la superfluidez, ¿pero lo podemos aplicar a la superconductividad? Supongamos que el objeto que se desplaza en el interior del medio es un electrón y que el medio con el que puede interaccionar para crear una excitación es la red de iones. Un electrón puede interaccionar con los defectos de la red de iones cediéndole a la red energía y momento, para producir una excitación siempre que su velocidad sea mayor que la velocidad del sonido en el sólido, $v > c$. Y de nuevo como antes: si $v < c$ el electrón no puede ceder momento ni energía a la red de iones y no producirá excitaciones. Entonces las corrientes producidas por la colección de electrones con $v < c$ no serán disipadas y fluirán con resistencia cero. Pero esto ocurre también para el estado metal normal y esa corriente no se detecta porque es despreciable ya que el número de electrones involucrados en este comportamiento es despreciable frente al total de electrones en el conductor. Para que sea detectable es necesario que una porción macroscópica de electrones participe en el estado superconductor. Y para que así sea es necesario que de alguna manera los electrones cooperen en un mismo comportamiento. Pero son fermiones y el principio de exclusión de Pauli obliga a que todos los electrones de conducción se encuentren en estados de momento $\mathbf{p}$ todos diferentes.

Al inicio de los cincuentas, H. Fröhlich mostró que puede generarse una interacción atractiva entre electrones que empezará a tener efectos notables a bajas temperaturas. Esta interacción no es directa sino que se realiza a través de los iones de la red. Quedamos que la mayoría de los electrones puede transferir momento a la red y producir excitaciones, y como la interacción atractiva de Fröhlich se realiza a través de las excitaciones de la red: los fonones, es posible que la mayoría de los electrones participe cooperativamente en un estado macroscópico. Veamos cómo esto es posible. Debido a la interacción atractiva entre pares es posible agrupar una colección muy grande de pares con una característica común: el momento total del par. Por ejemplo, los pares de electrones cuyos momentos se indican en la Fig.(8.33), tienen el mismo momento total:

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2.$$

Individualmente cada electrón posee momento diferente y no se viola el principio de exclusión de Pauli. Así que podemos tener una gran cantidad de pares de electrones, cada par de masa $M = 2m$ como unidad extendida interaccionará con la red cuando se cumpla la condición:

$$V = \frac{P}{M} = c + \frac{q}{2m},$$

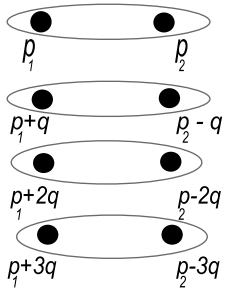


Fig.(8.33) Cada uno de los pares de electrones señalados, tiene el mismo momento $\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$ *y cada uno de los electrones se encuentra en un estado de momento* $\mathbf{p}_i \pm n\mathbf{q}$ *diferente. Aquí se ha omitido el estado de espín del electrón.*

creando excitaciones que finalmente disolverán a los pares. Pero para valores de $\mathbf{P}$ *pequeños, tales que*

$$V < c,$$

todos los pares, en una cantidad macroscópica, se moverán libremente. Entonces todos los pares estarán descritos por una sola función de onda de origen cuántico y su manifestación será macroscópica.

Hemos visto que el criterio de superfluidez de Landau, implica la existencia de una función de onda macroscópica Ψ*, tanto para el superfluido de Bose como para el superconductor de Ginzburg. Es necesario insistir en el carácter macroscópico de la función de onda, y que los potenciales termodinámicos deben depender de esta función compleja ya que, finalmente, tiene el comportamiento termodinámico típico del parámetro de orden.*

Teoría de Ginzburg-Landau

Después de que Ehrenfest introdujo en 1933 la clasificación de las transiciones de fase al estudiar justamente a los superconductores, Landau en 1937 creó la descripción general de las transiciones en términos de los cambios de simetría del sistema termodinámico. Hemos visto ya cómo los cambios en la estructura cristalina de un sólido pueden generar cambios en el comportamiento macroscópico. Por ejemplo, en su comportamiento eléctrico.

En lo que sigue haremos una breve descripción del superconductor de Ginzburg[131] *pero sólo con la intención de hacer ver el camino que inició y cómo puede llegar a ser consistente con la descripción fenomenológica de los London. La teoría de Ginzburg-Landau supone esencialmente tres hipótesis que ahora ya parecen naturales: la primera es que existe un potencial termodinámico que es una función contínua de las variables termodinámicas. Pero lo realmente importante en la teoría de Landau, y que es la segunda hipótesis, es la introducción del parámetro de orden* Ψ

[131] El artículo original se encuentra en IL NUOVO CIMENTO, Vol. II, No.6, diciembre,1955. También en Superconductivity, Book 2, Selected Reprints, American Institute of Physics. Y la platica de Vitaly L. Ginsburg en la entrega de su Premio Nobel en 2003, se puede obtener en: http://nobelprize.org/physics/

—en este caso complejo— para describir a la fase ordenada, en la dependencia del potencial termodinámico, esto es $F = F(\Psi, \Psi^\dagger)$.

La teoría es completamente fenomenológica debido a su carácter termodinámico y descansa en la hipótesis básica de la existencia del llamado el parámetro de orden, que es tal que es cero por encima de la temperatura crítica T_c*, es decir:*

$$\Psi(T > T_c) = 0.$$

Esto es así porque no hay una cantidad macrosópica de partículas en ese estado. Pero cuando la temperatura disminuye por debajo de la temperatura crítica T_c*,*

$$\Psi(T \leq T_c) \neq 0,$$

y ahora si hay una ocupación macroscópica de un estado, por ejemplo, en el caso de una condensación a un estado con momento lineal $\mathbf{P}$*, como vimos atras.*

Ya se ha mencionado que el parámetro de orden Ψ *debe ser un objeto matemático adecuado al problema; puede ser un escalar, un vector, un tensor; también podrá ser real o imaginario. Todo depende de la naturaleza de la transición que se desea describir, y dada su naturaleza matemática la forma en que aparece en el potencial deberá ser tal que el potencial termodinámico sea siempre una función escalar real.*

Ahora el estudiante ya puede hacer una lectura directa del artículo de Ginzburg mencionado anteriormente. Sin embargo aún haremos algunas observaciones generales, que aparecen en el mismo trabajo de Ginzburg, pero que servirán para establecer continuidad y facilitar su lectura. Por ejemplo al describir al superconductor, a la manera de Ginzburg, ya se ha señalado que se requiere que el parámetro de orden sea complejo, para permitir la ocurrencia de supercorrientes y para poder estudiar la frontera entre las regiones superconductora y normal en presencia de campos. También será necesario suponer una dependencia espacial $\Psi = \Psi(\mathbf{x})$*. Y como tendremos variaciones espaciales es necesario contruir una densidad de energía libre* g_s*, real y por ello* g_s *debe depender también de* $\Psi^\dagger$*. Entonces la energía libre total es:*

$$G_s = \int g_s(\Psi, \Psi^\dagger, \mathbf{A}) d^3x,$$

en donde $\mathbf{A}$ *es el potencial vectorial magnético. Como antes, el desarrollo en serie de potencias del potencial termodinámico es:*

$$g_s = g_n + \frac{a}{2}|\Psi|^2 + \frac{b}{4}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c}\mathbf{A})\Psi|^2 + \frac{\mathbf{h}^2}{8\pi},$$

en presencia de un campo magnético $\mathbf{h}(\mathbf{x}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{x})$*, y donde el coeficiente correspondiente al término del gradiente espacial se ha ajustado de tal manera que las ecuaciones que se generen tengan un cercano parecido con la ecuación de Schödinger. Además con esta estructura la* G_s *es invariante de norma y también donde* $e^* = 2e$ *y* $m^* = 2m$*. Y finalmente* $\mathbf{h}^2/8\pi$ *es la densidad de energía del campo. Casi 20 años antes, Gorter y Casimir definieron el valor absoluto al cuadrado del parámetro de orden como la densidad de la componente superconductora*

$$|\Psi(\mathbf{x})|^2 = n_s(\mathbf{x}).$$

La condición de estabilidad termodinámica sobre la energía libre total G_s*, para que esta sea estacionaria respecto de las variaciones virtuales tanto del parámetro de orden,* Ψ*, y* $\Psi^\dagger$*, así como del potencial vectorial,* $\mathbf{A}$*, es*

$$\delta G_s = \delta \int d^3x \; g_s = \int d^3x \; \delta g_s(\Psi, \Psi^\dagger, \mathbf{A}) = 0$$

y un poco más explícito, es

$$\delta G_s = \int d^3x \left\{ \frac{\partial g_s}{\partial \Psi}\delta\Psi + \frac{\partial g_s}{\partial \Psi^\dagger}\delta\Psi^\dagger + \frac{\partial g_s}{\partial \mathbf{A}}\delta\mathbf{A} \right\} = 0.$$

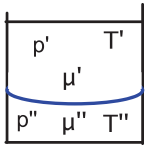
Al hacer los cálculos, resulta que aquellos términos que provienen de la densidad de energía g_s, generan la ecuación que determina los valores del parámetro de orden Ψ, y $\Psi^\dagger$. Y el término que multiplica a la variación del potencial vectorial $\mathbf{A}$, genera la expresión para la corriente superconductora.

Problemas

8.1. Un líquido saturado coexiste con su vapor saturado a temperatura y presión (T, p). Suponga que inicialmente toda la masa es líquido saturado. Si aislamos adiabáticamente a este líquido y permitimos que ocurra una expansión adiabática cuasiestática sobre el exterior:
i) ¿Qué ocurre con la presión y la temperatura?
ii) Dibuja este proceso en el espacio (p, V).
iii) De este diagrama puedes decir si se producirá más líquido o se producirá más vapor.
iv) ¿Y si la descompresión es súbita?

8.2. Sea un sistema puro, una sola componente química, en el estado en el que coexisten el líquido y su vapor en equilibrio, como en el problema anterior.
i) Diga cómo se comporta la capacidad térmica a volumen constante, C_V.
ii) Diga cómo se comporta la capacidad térmica a presión constante, C_p.

8.3. Considere la energía libre de Helmholtz, $F = F(T, V, \Sigma, N))$, para el sistema: un líquido que ha establecido el equilibrio químico con su vapor a través de la superficie, Σ, que los separa *(como indica la figura: asociada al problema)*.



Menisco en el problema **8.3**.

Líquido y vapor se encuentran en equilibrio, de manera que la temperatura y los potenciales químicos de las dos fases son iguales; pero si la superficie que separa a ambas fases es curva, no podemos esperar lo mismo de las presiones:
i) Muestre que la diferencial de la energía libre de Helmholtz es

$$dF = -p'dV' - p''dV'' + \sigma d\Sigma,$$

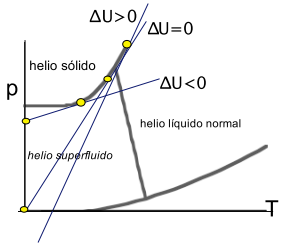
en donde p' y p'', son las presiones en cada región de volumen V' y V'', respectivamente. Y σ es la tensión superficial en la superficie que separa ambas fases y que tiene un área Σ. El volumen total $V = V' + V''$ es constante, aunque cada fase por evaporación o condensación puede variar su volumen. También en equilibrio el sistema deberá encontrarse en un mínimo del potencial, es decir $\delta F = 0$.
ii) Muestre que si ese es el caso, ambas presiones satisfacen

$$p' = p'' + \sigma \frac{d\Sigma}{dV'},$$

en donde $d\Sigma/dV'$ determina la curvatura de la superficie del menisco.
iii) Calcule esta derivada si la superficie corresponde a una burbuja esférica y muestre que

$$p' = p'' + \frac{2\sigma}{r}.$$

iv) ¿Qué ocurre cuando una burbuja de vapor empieza a formarse, cuánto vale la presión en el interior de la burbuja?
v) ¿Qué espera que ocurra con la tensión superficial de la superficie que separa al líquido del vapor, en la proximidad de una transición de fase de segundo orden en la clasificación de Ehrenfest?



Información experimental del helio, requerida para el problema **8.5** .

8.4. Con ayuda de la ecuación de Clausius-Clapeyron aplicada a la coexistencia de líquido-vapor:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat} = \frac{\lambda}{T\,(v_v - v_l)},$$

en donde λ es el calor latente de vaporización, muestre
a) Que si el volumen del vapor es muy grande comparado con el del líquido, $(v_v >> v_l)$, y que si el vapor satisface la ecuación de estado del gas ideal, entonces la solución de la ecuación de Clausius-Clapeyron es

$$p(T) = p_0\; exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right),$$

en donde p_0 es una constante de integración, por determinar.
b) Que si conocemos el calor latente de vaporización del agua, si sabemos que a presión de una atmósfera ebulle a $t = 100^oC$ ¿cómo emplear la anterior expresión para calcular la presión de coexistencia a 95^oC?

8.5. Empleando la ecuación

$$(U_f - U_i) = T\left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{(i-f)} - \frac{p}{T}\right](V_f - V_i)\,,$$

establezca la relación energética, a bajas temperaturas, entre las fases sólida y líquida del helio cuya información experimental está contenida en la figura asociada al helio.

Compare también la relación energética, a bajas temperaturas, entre las fases sólida y gas, si la información experimental esta dada por el comportamiento de la mayoría de las sustancias, resumida en la *Figura (8.2)* y lo mismo para el agua dada por la *Figura (8.3)* y compare con el helio.

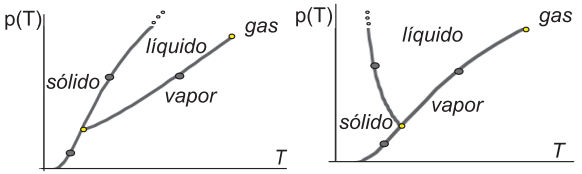


Fig.(8.2) y Fig.(8.3) Información experimental de otras sustancias, requerida para el problema **8.5**.

Un sabio ha dicho:
"El que está satisfecho consigo mismo,
ha hecho un trabajo sin valor alguno".
Chuang Tse

Capítulo nueve
Termodinámica de la radiación en equilibrio

...¿Qué creíais?
¿Que me conformaría con mil hectáreas de tierra nada más? ...

"Canto a mí mismo" de Walt Whitman
"Paráfrasis de León Felipe"

Ahora sabemos que la termodinámica tiene una aplicación universal, pues nos permite describir a sistemas que pueden ser tanto clásicos como cuánticos. Sin embargo, en el momento en el que Planck inicia la investigación de la radiación en equilibrio termodinámico, lo hace motivado por el deseo de mostrar a la segunda ley de la termodinámica como una herramienta poderosa.[132] *Para entonces el carácter universal de la termodinámica debería de ser probado una y otra vez, y qué mejor terreno de investigación que el de la radiación en equilibrio que resulta de la emisión y absorción de radiación electromagnética por las cargas en movimiento térmico. En aquella época también la misma teoría electromagnética era una teoría novedosa, de manera que en el problema de investigación escogido por Planck podían ponerse a prueba simultáneamente varias teorias fisicas. Posteriormente los resultados de su investigación, con la termodinámica como herramienta, lo obligaron a emplear otra herramienta teórica, de la que él había sido un fuerte crítico: la mecánica estadística, con la cual determinó el modelo microscópico que resultó ser el responsable de la distribución espectral de cuerpo negro. A fines de 1900, y en las manos de Planck toda la física teórica se hizo pedazos por la inconsistencia entre la teoría electromagnética de Maxwell, y el cómo interacciona la radiación con la materia. El oscilador cargado de Planck era congruente con el modelo atómico clásico. En 1889 Hertz determinó la razón carga-masa del electrón, y ya se sabía que el electrón estaba presente en todos los materiales, los químicos y algúnos fisicos como*

[132] *"Una autobiografía científica"*, Max Planck, publicada en "ensayos científicos" de *ciencia y desarrollo*, 1978, 1980, ISBN 968-823-006-5.

Faraday sabían que los átomos contenían cargas en su interior. Pero ¿cuál es su estructura? como siempre ocurre, de diferentes campos de observación y diferentes curiosidades, van apareciendo pedazos del rompecabezas. Todo el trabajo de Planck es de una sola pieza y su resultado fue la conmoción del siglo. Diez y siete años más tarde, con las manos limpias, Albert Einstein, y también en una sola pieza, nos ilustra la naturaleza del modelo atómico y la manera en la que este interacciona con la luz, ¡maestros de este arte!

Max Planck (1858-1947).

§52. Termodinámica de la radiación

En la electrodinámica clásica una carga acelerada radía campo electromagnético y como resultado de esta emisión se produce un frenado en el movimiento de la carga. La descripción dinámica del movimiento de la partícula cargada la obtenemos de las leyes de Newton en la que explícitamente aparece tanto la acción externa, que obliga a la carga a acelararse, como el efecto de frenamiento por la emisión del campo de radiación. La descripción dinámica del campo radiado se obtiene de las ecuaciones de Maxwell sujetas a las condiciones en las que la partícula cargada se mueva. Pero ¿cuál debe ser la naturaleza del campo electromagnético resultante cuando es emitido por una gran colección de partículas cargadas que se encuentran en constante movimiento? y, sobre todo, es interesante si ese movimiento es de origen térmico.

Para que el sistema sea eléctricamente neutro podemos suponer que los emisores son pequeños dipolos eléctricos oscilantes y desde

el punto de vista clásico el campo resultante consta de una colección de ondas electromagnéticas cuyas frecuencias se encuentran en todo el espectro, desde $\nu = 0$ hasta $\nu = \infty$, como es usual en las transformadas de Fourier. Sin embargo, es de esperar que las amplitudes del espectro de la radiación térmica se encuentren distribuidas en las frecuencias de una forma característica del equilibrio térmico. Esta distribución formalmente no puede ser predicha por la termodinámica de la misma manera que no es posible obtener la distribución de velocidades de las moléculas en un gas. Eso lo hace la mecánica estadística con sus propias herramientas. Sin embargo veremos que Planck estableció la distribución con argumentos termodinámicos e información fenomenológica.[133]

Dada la naturaleza del problema será necesario discutir algunas propiedades que nos ayudarán a describir el comportamiento de los cuerpos en interacción con la luz. Por ejemplo un cuerpo, constituido por átomos, cargas a temperatura T, es capaz de emitir a través de su superficie. Por ello definiremos su *emisividad radiante*, $j_\nu(T)$, a una frecuencia ν y una temperatura T, de tal manera que

$$j_\nu(T)d\nu,$$

es igual a la energía de las ondas radiadas o emitidas con frecuencias entre ν y $\nu+d\nu$ por unidad de tiempo y por unidad de superficie. Esta propiedad de emisión es independiente de que el cuerpo cuya superficie radía, reciba o no radiación del exterior. Ahora supongamos que la unidad de superficie recibe radiación, y que la intensidad es una función de la frecuencia ν. Esa dependencia con la frecuencia la señalaremos con el subíndice en la intensidad I_ν. Sea entonces

$$I_\nu d\nu,$$

la cantidad de energía radiante incidente, por unidad de tiempo, sobre un elemento de superficie y cuyas frecuencias están entre ν y $\nu + d\nu$.

Esta cantidad de energía se repartirá de tal forma que

$$I_\nu^A d\nu,$$

es la parte de energía que es absorbida. Y

$$I_\nu^R d\nu,$$

[133]Ver: Arnol Sommerfeld, volumen V, sección 20 de *Termodynamica and Statistical Mechanics*, Academic Press. El texto de Planck, *The Theory of Heat Radiation* y por supuesto la extensa e intensa investigación histórica de Thomas Kuhn, *La teoría de cuerpo negro y la discontinuidad cuántica, 1894-1912*, Alianza Editorial, 1978, las notas y referencias ahí incluidas.

es la parte de energía que es reflejada. Finalmente

$$I_\nu^T d\nu,$$

es la parte de energía que es transmitida.

Todas las anteriores definiciones son por unidad de tiempo y por unidad de superficie del cuerpo. Por conservación de energía necesariamente tiene que cumplirse que

$$I_\nu d\nu = I_\nu^A d\nu + I_\nu^R d\nu + I_\nu^T d\nu.$$

Ahora definamos a las razones: la *Absorbancia*: $A_\nu = I_\nu^A/I_\nu$, la *Reflectancia*: $R_\nu = I_\nu^R/I_\nu$ y a la *Transmitancia*: $T_\nu = I_\nu^T/I_\nu$. Es claro que satisfacen

$$A_\nu + R_\nu + T_\nu = 1.$$

Estas tres propiedades están definidas para el mismo intervalo de

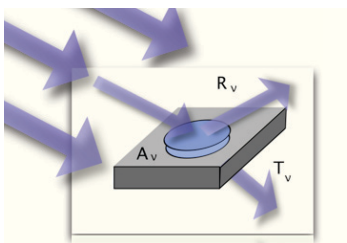


Fig.(9.1) La unidad de superficie recibe energía radiante de frecuencia ν, por unidad de tiempo. Esta es Absorbida, reflejada y transmitida.

frecuencias, son adimensionales y varían entre cero y uno. Con esto podemos definir tres cuerpos, o superficies, muy especiales y tan importantes como han sido las paredes termodinámicas con las que se han realizado los procesos isotérmicos, adiabáticos, etc. Sean entonces las siguientes tres definiciones:

Un cuerpo absolutamente negro o un cuerpo negro perfecto es aquel cuya superficie absorbe toda la radiación incidente, en todas las frecuencias, o sea que para un cuerpo negro perfecto tenemos que

$$A_\nu = 1, R_\nu = 0, T_\nu = 0.$$

No refleja nada, no transmite nada, todo lo absorbe.

Un cuerpo absolutamente blanco o espejo perfecto es aquel cuya superficie refleja toda la radiación incidente, en todas las frecuencias, o sea que para un espejo perfecto tenemos que

$$A_\nu = 0, R_\nu = 1, T_\nu = 0.$$

No absorbe nada, refeja todo, nada transmite.

Un cuerpo absolutamente transparente es aquel cuya superficie transmite toda la radiación incidente, en todas las frecuencias y para el cuerpo transparente perfecto tenemos que

$$A_\nu = 0, R_\nu = 0, T_\nu = 1.$$

No absorbe nada, no refleja nada, todo lo transmite.

Las definiciones anteriores son de utilidad para construir paredes ideales, de propiedades absolutas con las cuales manipular termodinámicamente a la radiación. Pero en la naturaleza no existen cuerpos con estas propiedades absolutas aunque algunos cuerpos pueden aproximarse a ellas.[134] Así que para simular una superficie que sea absorbedora perfecta Wien y Lummer, en 1895, construyeron un cuerpo con un orificio que comunica con una cavidad cerrada, como se indica en la *Fig.(9.2)*. La radiación que incide en

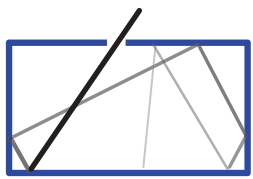


Fig.(9.2) La superficie del orificio es la superficie del cuerpo negro, absorbe todo lo que incide en él.

el pequeño orificio es absorbida por completo. Sin embargo, esto no implica que el orificio no sea capaz de emitir, toda superficie tiene su propio poder emisor. Vemos entonces que, la superficie asociada al orificio es como un cuerpo negro perfecto ya que absorbe todo lo que incide sobre ella. Entonces $A_\nu = 1$, y el poder emisor de la superficie, j_ν, tampoco será la de cualquier otro cuerpo, el poder emisor del orificio es el del cuerpo negro perfecto, j^*_ν, que para distinguirlo la definimos con un asterísco.

Ahora calcularemos la tasa de emisión de la cavidad de Wien, a través de la superficie imaginaria del orificio. Hemos definido la densidad de energía de la radiación por $u = U/V$, donde V es el volumen de la cavidad y u incluye a todas la frecuencias de la radiación. La densidad espectral de la radiación u_ν es la densidad de energía

[134] Por ejemplo el hollín tiene una absorbancia de $A_\nu = 0.95$

en el intervalo de frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$, así que la integral

$$\int_0^\infty u_\nu d\nu = u,$$

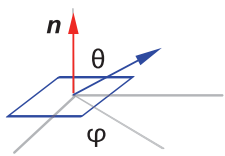
que es la densidad de energía total. La radiación se propaga, con una velocidad c, en todas direcciones, y del total hay una fracción $d\Omega/4\pi$ que es la que está contenida en el ángulo sólido

$$d\Omega = d\varphi sen(\theta) d\theta,$$

cuya integral en todos los ángulos es 4π. Si el orificio por donde escapa la radiación es de área unidad, entonces la cantidad de energía por unidad de tiempo contenida en ese ángulo sólido, es

$$uc\ cos(\theta)\frac{d\Omega}{4\pi},$$

en donde θ, es el ángulo entre la dirección de la radiación en el ángulo sólido y la normal, n, al plano en el que se encuentra el orificio.



Aquí se ha marcado la dirección de la radiación emitida, con los dos angulos θ y φ, tomando como referencia los ejes (x, y, z) sobre la superficie imaginaria.

Para obtener la cantidad de energía total que pasa a través del orificio es necesario integrar pero sólo en un hemisferio, el correspondiente a la radiación emitida, es decir:

$$\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta\ u\ c\ cos(\theta)sen(\theta) = \frac{uc}{4}.$$

Entonces la *emisividad* total del cuerpo negro perfecto es

$$j^* = \frac{uc}{4},$$

que es un flujo o una densidad de corriente, j^*. En 1879, Stefan determinó experimentalmente su dependencia con la temperatura, que resultó

$$j^* = \sigma T^4.$$

Esta es la ley de Stefan-Boltzmann y donde la constante

$$\sigma = 5.6704 \times 10^{-8} \frac{J}{seg\ m^2\ kelvin^4}$$

es la constante de Stefan-Boltzmann.[135] Esto implica tambien que la densidad de energía es:

$$u = aT^4,$$

en donde

$$a = \frac{4\sigma}{c} = 7.64 \times 10^{-16} \frac{J}{m^3\ kelvin^4}.$$

Actualmente sabemos que σ no forma parte del grupo de constantes fundamentales, pero sí depende de ellas como lo mostró el trabajo de Planck. En 1883, Boltzmann encontró un trabajo de un físico italiano, *Adolfo Bartoli*, que lo estimuló profundamente. Bartoli demostró que el calor radiante, o la radiación térmica en una cavidad, debe ejercer presión. Demostró que de no ser así la segunda ley de la termodinámica no es válida. De manera que si la presión de radiación es $p = u/3$, como lo indica la teoría electromagnética, entonces $u = aT^4$. Antes de discutir el *experimento pensado* de Bartoli, es necesario examinar el comportamiento de las nuevas paredes termodinámicas requeridas para manipular a la radiación.

Supongamos que en el interior de una cavidad con paredes especulares perfectas no hay radiación, ya que dichas paredes sólo reflejan, no han absorbido y por ello no radían, su poder emisor es nulo, porque no hay energía que radiar. Si abrimos un orificio y dejamos que pase radiación al interior, proveniente de cuerpos tal vez a temperaturas diferentes, la radiación en el interior permanecerá sin cambio, sólo refejándose, sin incrementar más su energía en unas frecuencias ν por emisión porque no hay cuerpo en el interior que emita, sin disminuir su energía en otras frecuencias ν, por absorción, porque no hay cuerpo en el interior que absorba. De manera que en una cavidad de paredes reflectoras perfectas tendremos una distribución de energía en las frecuencias que corresponde a una situación de no equilibrio ya que provino de la radiación emitida por varios cuerpos de temperaturas diferentes. Si queremos seguir pensando en que las paredes internas de la cavidad son espejos perfectos es necesario introducir los ingredientes que permitan la redistribución de energía en todos los modos de la radiación para que se establezca el equilibrio térmico. Por ejemplo, podemos

[135] Aquí es importante señalar para evitar confusiones, que σ es la constante de Stefan-Boltzmann y no a, aunque entre ellas existe una relación geométrica pues $j* = \sigma T^4$ es un flujo de energía y $u = aT^4$ es una densidad de energía.

introducir polvo de hollín el cual absorberá y emitirá radiación, jugando el papel de mediador en la distribución de energía entre los diferentes modos, ν, del campo de radiación. La distribución resultante en el interior de la cavidad corresponderá a una temperatura T de equilibrio y a la radiación emitida por la superficie del orificio le llamaremos radiación de cuerpo negro perfecto.

Ahora estableceremos algunos resultados generados por la termodinámica.

I) El primero de ellos, el de Bartoli, obliga a la radiación a ejercer presión.

Fig.(9.3) Experimento pensado de Bartoli. La segunda ley obliga a la radiación a ejercer presión.

Consideremos el siguiente *experimento pensado*. Sean dos cuerpos A y B cuyas temperaturas son $T_A > T_B$, unidos por un cilindro de paredes refectoras perfectas. Entre ambos cuerpos y en el interior del cilindro hay dos pistones móviles, **a** y **b**, cuyas paredes también son refectoras perfectas. El dispositivo se construyó de tal forma que los cuerpos A y B estaban desde el principio forrados de espejos perfectos y se introdujeron en el cilindro de tal manera que el espacio vacío entre los cuerpos no contiene en absoluto radiación. Además los pistones **a** y **b** están inicialmente pegados a los cuerpos A y B, respectivamente como indica la *Fig.(9.3)*. Consideremos los siguientes pasos del *experimento pensado*:

i) si removemos el pistón **b** todo el interior del cilindro se llenará de radiación emitida por el cuerpo a temperatura T_B.

ii) insertamos de nuevo el espejo perfecto **b**, de forma de aislar al cuerpo B, enseguida quitamos el espejo perfecto **a** y desplazamos al espejo perfecto **b** hasta estar en contacto con el cuerpo A. Durante este proceso toda la radiación que emitió el cuerpo B en el paso anterior habrá sido absorbida por el cuerpo A, y el espacio vacio que deja el pistón **b** se llena nuevamente de radiación emitida por B.

iii) repetiremos una y otra vez el proceso *ii*), por lo que estaremos continuamente inyectando radiación proveniente del cuerpo B al cuerpo A.

Con esta operación podemos transferir una cantidad arbitraria de energía radiante del cuerpo B al cuerpo A, con $T_A > T_B$. Consecuentemente el cuerpo A se calentará más y el cuerpo B se enfriará

más. Este resultado viola la segunda ley y para que este proceso sea realizable, como lo son los refrigeradores, es necesario que ocurra con ayuda de trabajo externo. Así que cada vez que desplazamos los pistones el agente externo deberá realizar trabajo sobre el pistón y el pistón sobre la radiación, que deberá ejercer presión. Es claro que la presión será mayor si la temperatura de la radiación es más alta.

II) Es necesario introducir información experimental o de algún otro tipo, para establecer la relación funcional entre la presión y la temperatura. Por ejemplo, la electrodinámica clásica de Maxwell implica que las ondas electromagnéticas ejercen una presión que es un tercio de la densidad de energía,[136] $u = U/V$, esto es:

$$p = \frac{u}{3} = \frac{U}{3V}. \tag{9.1}$$

Con esta información, en el *capítulo cuatro* establecimos la ley de *Stefan-Boltzmann* con ayuda de la termodinámica. En 1879, Stefan obtuvo experimentalmente que

$$u = aT^4, \tag{9.2}$$

en donde

$$a = 7.64 \times 10^{-15} erg/kelvin^4 cm^3.$$

Boltzmann obtuvo la ecuación *(9.2)*, apoyándose en la existencia de la entropía como variable de estado.[137] Veamos el tratamiento de Boltzmann:

En el *capítulo cuatro* obtuvimos de la ecuación de Gibbs, $TdS = dU + pdV$, cuando las variables independientes son (T, V), que las ecuaciones de estado térmica y calórica no son independientes, sino que deben satisfacer

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T.$$

Esta es una relación general, independiente de la naturaleza física del sistema que se discute, salvo por el hecho de usar las variables (p, V, T), y la aplicaremos a la radiación electromagnética en equilibrio térmico. Notemos en primer lugar que

$$u = \frac{U}{V}$$

[136] Recordemos que hemos discutido ya que en el caso de la radiación electromagnética, la única densidad de energía que podemos definir es la energía por volumen.

[137] Así lo señala Thomas Kuhn en las primeras páginas de su libro: *"La teoría de cuerpo negro y la discontinuidad cuántica, 1894-1912"*.

es una variable intensiva y, por observación experimental, es una cantidad dependiente sólo de la variable intensiva T, temperatura. Una de las derivadas que tenemos que evaluar es:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial uV}{\partial V}\right)_T = u$$

y la otra es:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3}\frac{du}{dT}.$$

Si u depende únicamente de la temperatura, entonces la relación entre las ecuaciones de estado es:

$$\frac{1}{3}\frac{du}{dT} = u + p = \frac{4}{3}u,$$

o sea que:

$$\frac{du}{u} = 4\frac{dT}{T}.$$

Integrando esta última expresión, desde un estado de referencia u_0, asociado a la temperatura T_0, a otro arbitrario, resulta:

$$u = \left(\frac{u_0}{T_0^4}\right) T^4, \tag{9.3}$$

que es la ley de Stefan. Entonces de la información proporcionada por la teoría electromagnética: $p = u(T)/3$, ha sido posible determinar la dependencia en la temperatura de la densidad de energía: $u = aT^4$

III) Realicemos ahora un cálculo similar al que hicimos con el gas ideal en la rep-S, en la *termodinámica gibbsiana*, pero ahora para la radiación electromagnética en equilibrio térmico. Recordemos que dada la estructura de la termodinámica las ecuaciones fundamentales en la rep-U para una sustancia pura, son:

La ecuación de Gibbs:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN.$$

La ecuación de Euler:

$$U = TS - pV + \mu N.$$

Y *la ecuación de Gibbs-Duhem*:

$$0 = SdT - VdP + Nd\mu.$$

Y si conocemos a las ecuaciones de estado, que resultan de observaciones experimentales, podemos determinar la ecuación fundamental. Eso haremos aquí en la rep-S para la radiación, pero antes es

necesario preguntarse acerca del valor del potencial químico para la radiación.

¿Cuál es la estructura de estas ecuaciones en términos de las variables intensivas? la estructura depende de su definición. Por ejemplo, si las variables intensivas (u, s, v) se definen por partícula. Esto es, si

$$U = Nu,\ S = Ns,\ V = Nv, \tag{9.4}$$

la ecuación de Gibbs se transforma en

$$du = Tds - pdv + (Ts - pv + \mu - u)\frac{dN}{N}$$

y la ecuación de Euler, intensiva, resulta:

$$u = Ts - pv + \mu. \tag{9.5}$$

Por supuesto que esto implica que la ecuación de Gibbs en términos de esas variables intensivas, sea

$$du = Tds - pdv. \tag{9.6}$$

Esto es, que para una sustancia pura de una sola fase hay dos grados de libertad. Hemos visto que este es un caso particular de la regla de las fases de Gibbs. Y también la ecuación de Gibbs -Duhem resulta

$$0 = sdT - vdp + d\mu. \tag{9.7}$$

que nos dice que de las tres ecuaciones de estado sólo requerimos de conocer dos.

IV) ¿Qué resulta si la elección de las variables intensivas es otra? por ejemplo, si contruimos a las variables intensivas, pero por volumen como es el caso de la radiación. Entonces tenemos que

$$U = uV,\ S = sV,\ N = nV. \tag{9.8}$$

Nuevamente al sustituirlas en la ecuación de Gibbs, resulta que

$$du = Tds + \mu dn + (Ts - p + \mu n - u)\frac{dV}{V},$$

y la ecuación de Euler, intensiva, es

$$u = Ts - p + \mu n, \tag{9.9}$$

por tanto, cuando las variables intensivas son por volumen la ecuación de Gibbs resultante, es

$$du = Tds + \mu dn \tag{9.10}$$

y la ecuación de Gibbs-Duhem, es

$$0 = sdT - dp + nd\mu. \tag{9.11}$$

Donde las variables intensivas u y s, son la energía y la entropía por volumen, en tanto que n es el número de *objetos* por volumen. Escribimos *objetos* porque hemos tomado a la ecuación de Gibbs que nos permite describir a los gases, líquidos, etc. como lo hemos hecho hasta ahora, sin embargo si deseamos aplicar estas expresiones al caso de la radiación electromagnética en equilibrio térmico debemos establecer que no sabemos qué clase de objetos se encuentran en equilibrio, ¿son las ondas electromagnéticas de Maxwell o son los *cuanta* de Planck? por supuesto que la termodinámica no podrá decidirlo.

V) La información experimental disponible hasta este punto en relación con la radiación, deberá introducirse en las ecuaciones básicas, que en la rep-S son:
La ecuación de Euler:

$$s = \left(\frac{1}{T}\right) u + \left(\frac{p}{T}\right) - \left(\frac{\mu}{T}\right) n, \tag{9.12}$$

la de Gibbs-Duhem:

$$ud\left(\frac{1}{T}\right) + d\left(\frac{p}{T}\right) - nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0,$$

y de esta última podemos obtener que el potencial químico satisface:

$$nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + d\left(\frac{p}{T}\right). \tag{9.13}$$

La información por introducir en la ecuación (9.13), son las ecuaciones (9.1) y (9.2) pero reescritas en la representación de la entropía, a saber:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{a}{u}\right)^{1/4}$$

y

$$\frac{p}{T} = \frac{1}{3} a^{1/4} u^{3/4},$$

que al introducirlas directamente, implican que

$$nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0, \tag{9.14}$$

siempre, y para que esto sea así independientemente del valor de la temperatura, es necesario que el potencial químico μ, para la

radiación electromagnética en equilibrio térmico sea cero, siempre. De manera que:

$$\mu = 0. \tag{9.15}$$

Esto significa que el número de *objetos* que constituyen a la radiación térmica no está determinado puesto que no se invierte energía para producirlos.

VII) Para determinar la entropía de la radiación en equilibrio introduciremos las ecuaciones de estado $1/T$, p/T y $\mu/T = 0$ en la ecuación de Euler, (9.12), resultando

$$s = \left(\frac{a}{u}\right)^{1/4} u + \frac{1}{3}a^{1/4}u^{3/4} = \frac{4}{3}a^{1/4}u^{3/4}.$$

Como s es la entropía por volumen, la entropía total o la ecuación fundamental en la rep-S, es:

$$S(U,V) = \frac{4}{3}a^{1/4}U^{3/4}V^{1/4}. \tag{9.16}$$

De aquí también podemos obtener fácilmente la entropía en términos de otras variables de interés, por ejemplo:

$$S(T,V) = \frac{4}{3}aT^3V \tag{9.17}$$

y

$$S(p,V) = 4\left(\frac{a}{3}\right)^{1/4} p^{3/4}V. \tag{9.18}$$

De estas dos expresiones para la entropía obtendremos las ecuaciones que deben satisfacerse en los proceso adiabáticos, esto es

$$T^3V = constante, \tag{9.19a}$$

o también

$$pV^{4/3} = constante. \tag{9.19b}$$

Disponemos ya de las ecuaciones necesarias para especificar los procesos termodinámicos de mayor interés que pueden relacionar entre si a las variables $(T, p, V, U, S,\ etc)$. y que caracterizan globalmente al sistema.

VIII) Ahora estableceremos otros resultados que implican ciertos comportamientos universales en relación con el equilibrio térmico entre diferentes superficies radiantes.

Consideremos a varios cuerpos materiales, por ejemplo los cuerpos A y B en el interior de una cavidad que además contiene radiación térmica, como se indica esquemáticamente en la *Fig.(9.4)*. La cavidad está completamente aislada y en su interior contiene al

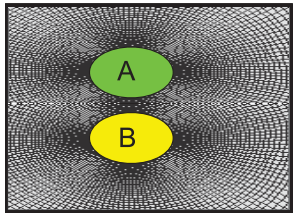


Fig.(9.4) En el interior de una cavidad se encuentra un cuerpo arbitrario A y un cuerpo negro perfecto B, en equilibrio con la radiación que se encuentra en la cavidad.

cuerpo A, que es arbitrario, y al cuerpo B que es un cuerpo negro perfecto. Es necesario imponer la condición de que en el interior de la cavidad los cuerpos, A y B, se encuentran en equilibrio entre sí y con la radiación que han emitido y que la temperatura es la de equilibrio mutuo. Si el sistema se encuentra en equilibrio, esta situación debe mantenerse en todo momento ya que el sistema está aislado y por ello diremos que:

La cantidad de energía radiada por unidad de tiempo y por unidad de área, debe ser igual a, *la cantidad de energía absorbida por esa misma superficie en el mismo tiempo, de otra forma el equilibrio se rompe*.

También es necesario observar que en equilibrio la densidad de energía radiante debe ser la misma en diferentes lugares de la caviad. Por lo tanto la cantidad de energía que incide sobre cada unidad de superficie de cada cuerpo debe ser exactamente la misma, esto es:

$$I_\nu d\nu,$$

es igual a:

la cantidad de energía que incide por unidad de área y unidad de tiempo sobre A o B.

Pero esta cantidad de energía será usada por cada cuerpo de forma diferente. El cuerpo negro perfecto absorbe todo de manera que deberá emitir a una tasa mayor de tal forma que mantenga su equilibrio con el resto del sistema. Si denotamos por j^*_ν a la emisividad del cuerpo negro perfecto, entonces para que se encuentre en equilibrio es necesario que

$$I_\nu d\nu = j^*_\nu d\nu,$$

en cada intervalo de frecuencias. Asi que

$$I_\nu = j^*_\nu.$$

En cambio para un cuerpo arbitrario —es decir, un cuerpo gris— de toda la energía que le llega, I_ν, sólo una parte es absorbida: $I^A_\nu d\nu$, el resto de la energía se reflejó en la superficie o se transmitió escapando del cuerpo A. Para que el equilibrio se mantenga, es necesario que, la tasa de absorción sea igual a la tasa de emisión:

$$I^A_\nu d\nu = j_\nu d\nu,$$

Sabemos además que $A_\nu = I^A_\nu / I_\nu$, entonces

$$I^A_\nu = I_\nu A_\nu = j^*_\nu A_\nu.$$

De esta expresión y de la condición de equilibrio térmico entre la radiación y el cuerpo arbitrario obtenemos la *ley de Kirchhoff*:

$$j^*_\nu(T) = \frac{j_\nu}{A_\nu} = \varphi(T, \nu),$$

que nos dice que la razón del poder emisor, j_ν, al poder absorbedor, A_ν, de un cuerpo arbitrario es igual al poder emisor del cuerpo negro perfecto, j^*_ν. Dicho de otra forma: la razón de la emisividad radiante, de un cuerpo, a su absorbancia es independiente de la naturaleza del cuerpo, es decir, es una función universal de la temperatura, T, y de la fracuencia, ν. Esta es la función universal que deberá obtenerse del estudio termodinámico de la radiación del cuerpo negro perfecto y es el motivo para estudiar la radiación emitida por aquél pequeño orificio en la cavidad mencionada anteriormente.

VIII) Ahora veamos el *teorema de Kirchhoff* que establece la existencia de otra función universal. Supongamos que tenemos de nuevo una cavidad, pero construida con paredes de diferente naturaleza. Por ejemplo las paredes A pueden ser metálicas y las paredes B cerámicas, como se indica en la *Fig.(9.5)*.

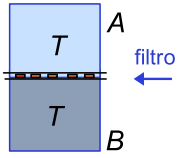


Fig.(9.5) Con ayuda de filtros se puede demostrar que la distribución espectral de energía debe ser una función universal.

Supongamos que cada lado de la cavidad se encuentra en equilibrio por separado a temperatura T. Ahora conectemos ambas regiones mediante un filtro opaco a todas las frecuencias, ν, excepto

las que se encuentran en el intervalo de frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$ para las cuales el filtro es completamente transparente, por eso es filtro. Ahora hagamos una hipótesis de trabajo, si es incorrecta llegaremos a resultados incorrectos y tendremos que modificarla. Para establecer la hipótesis es necesario definir a la densidad espectral de energía de la radiación u_ν, en el intervalo $d\nu$ como

$$u_\nu d\nu,$$

que es igual a la energía por unidad de volumen de las ondas cuyas frecuencias se encuentran entre ν y $\nu + d\nu$. Es claro que al integrar en todas las frecuencias obtendremos la densidad de energía total $u(T)$, esto es:

$$u(T) = \frac{U}{V} = \int_0^\infty u_\nu(T) d\nu.$$

Ahora hagamos la hipótesis: supongamos que la densidad espectral de energía proveniente del cuerpo A es diferente de la proveniente del cuerpo B, por ejemplo:

$$u_\nu^A(T) > u_\nu^B(T).$$

Si la energía radiada por un cuerpo a temperatura T, se distribuye en las frecuencias en una forma característica de ese cuerpo, entonces para cuerpos diferentes a temperaturas iguales se establecerán distribuciones diferentes a ambos lados y consecuentemente se desarrollará un flujo de energía en una dirección preferente. Podrá ser mayor el flujo de la cavidad $A \to B$ comparada con la que ocurre en la dirección opuesta $B \to A$ provocándose un cambio espontáneo en la temperatura de las cavidades, tan solo por la presencia del flitro. Esto es equivalente a la transferencia de calor de un cuerpo frío a uno caliente sin ningún otro efecto, violándose la segunda ley de la termodinámica. Por ello debemos reconsiderar la hipótesis y proponer que

$$u_\nu^A(T) = u_\nu^B(T).$$

Lo cual implica que la densidad espectral de energía de la radiación en equilibrio depende sólo de la frecuencia y de la temperatura. Es independiente de la naturaleza de los cuerpos materiales con los que se encuentra en equilibrio. Por ello, diremos que $u_\nu(T)$ *es una función universal de* (T,ν). La determinación de esta dependencia universal fue el problema básico al que se enfrentó Max Planck. Antes de iniciar su investigación, ya se habían establecido otras implicaciones termodinámicas que obligan a la distribución espectral: la *ley de Wien*.

§53. Ley de Wien (1896)

La ley de Stefan-Boltzmann nos dice que la energía por unidad de volumen, $u = U/V$, es una función sólo de la temperatura y que crece rápido, como T^4. Ahora nos interesa saber cómo esta densidad de energía se distribuye en los diferentes modos de oscilación del campo electromagnético. Sea la densidad de energía $u(T)$, y su conexión con la densidad espectral:

$$u(T) = \frac{U}{V} = aT^4 = \int_0^\infty u_\nu(T)\, d\nu,$$

que nos dice que, el área bajo la curva experimental crece con la temperatura de acuerdo a T^4, pero no nos dice nada aún acerca de la estructura de la distribución en las frecuencias.

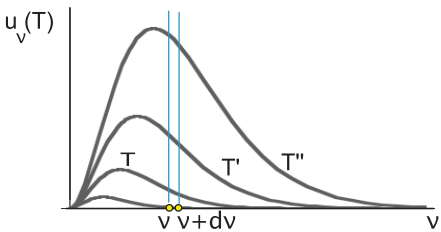


Fig.(9.6) La integral en las frecuencias de la $u_\nu(T)$, a temperatura T fija, es la densidad de energía, $u = U/V \sim T^4$. La integral es el área bajo la curva planckiana y crece como $\sim T^4$.

En 1893, Wien aplicó tanto las leyes de la termodinámica como las de la electrodinámica de Maxwell, a la radiación en la cavidad. Por ejemplo, es posible comprimir a la radiación empleando un pistón móvil, cuya superficie es un reflector perfecto, y realizar otros procesos termodinámicos. Veremos que los procesos adiabáticos que introduce Wien, implicarán que la densidad espectral de la radiación, u_ν debe ser, en general, una función del tipo:

$$u_\nu(T) = \nu^3\ F(\frac{\nu}{T}).$$

Esta es la *Ley de Wien* y para deducirla es necesario efectuar varios pasos. Recordemos que la entropía de la radiación es $S = (4/3)aT^3V$. De manera que, si ocurre una expansión adiabática reversible, la entropía es constante y debe cumplirse que

$$T^3V = constante.$$

Esto es, si el pistón se mueve modificándose el volumen de la cavidad adiabáticamente, necesariamente la temperatura debe cambiar y consecuentemente también la densidad de energía. Así que, ocurre una redistribución de energía entre los diferentes modos del campo electromagnético. Y como la radiación ejerce presión, al ocurrir el proceso de expansión adiabática deberá entregarse trabajo al exterior. Ahora mostraremos que la ecuación de la adiabática, $T^3V = constante$, implica que la densidad espectral, la temperatura y las frecuencias de los modos deben satisfacer las siguientes dos relaciones

$$\frac{u_\nu(T)}{T^3} = constante$$

$$\frac{\nu}{T} = constante$$

y ambas implicarán la ley de Wien.

Veamos qué es lo que ocurre cuando las paredes reflectoras perfectas se mueven en la expansión adiabática. Para empezar, ocurre el efecto Doppler, la frecuencia de la luz incidente y reflejada son diferentes y el ángulo de incidencia no es igual al ángulo de reflexión

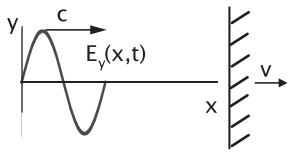


Fig.(9.7) Incide luz monocromática, de frecuencia ν. El campo eléctrico de la onda transversal al incidir en el espejo en movimiento, debe ser igual al campo reflejado.

Veamos lo anterior referido a la *Fig.(9.7)* que muestra una incidencia normal a la pared, que se desplaza con velocidad v. Dada la disposición de los ejes de coordenadas (x, y) supondremos que el espejo perfecto se encuentra localizado en la posición $x(t) = vt$. Supongamos que el campo eléctrico incidente, está dirigido a lo largo del eje-y y tiene una amplitud A, esto es

$$E_y(x,t) = A\ cos[2\pi\nu(t - \frac{x}{c})],$$

en donde c es la velocidad de la luz. El campo reflejado en el espejo que se desplaza es:

$$E'_y(x,t) = A'\ cos[2\pi\nu'(t + \frac{x}{c})].$$

Debemos establecer una condición de continuidad sobre el espejo, para ambos campos y que será válida para todo tiempo. Es decir, los campos en el espejo móvil son iguales:

$$E_y(x = vt, t) = E'_y(x = vt, t).$$

Lo que implica que:

$$A\ cos[2\pi\nu(t - \frac{vt}{c})] = A'\ cos[2\pi\nu'(t + \frac{vt}{c})].$$

Entonces, necesariamente la amplitudes son iguales, $A = A'$, y la frecuencia de la onda reflejada es menor que la incidente, si la pared se aleja,

$$\nu' = \nu\frac{(1 - v/c)}{(1 + v/c)} \approx \nu(1 - v/c)^2 \approx \nu(1 - 2\frac{v}{c}).$$

Si la incidencia no es perpendicular y el campo eléctrico incide haciendo un ángulo α con la normal al espejo, como se indica en la *Fig.(9.8)*, tendremos que la velocidad del espejo en la dirección de propagación de la luz es igual a $v\ cos(\alpha)$.

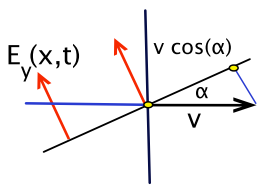


Fig.(9.8) Si la incidencia no es normal, es necesario considerar el valor de la velocidad del espejo en la dirección de propagación de la luz.

De manera que las frecuencias deberán transformarse como

$$\nu' \approx \nu\ [1 - 2\frac{v}{c}cos(\alpha)]. \tag{9.20}$$

Por tanto, cada vez que ocurre una incidencia en el espejo móvil hay un cambio en la frecuencia dado por la expresión

$$\delta\nu = \nu' - \nu = \nu\ [-2\frac{v}{c}cos(\alpha)]. \tag{9.21}$$

Hemos obtenido cómo cambia la frecuencia de una onda transversal eléctrica, al incidir en el espejo móvil, pero si ahora hacemos

incidir a toda una colección de ondas cuyas frecuencias se encuentran en la banda entre ν y $\nu + \delta\nu$, entonces la banda de frecuencias se transformará de acuerdo a:

$$\delta\nu' \approx \delta\nu \, [1 - 2\frac{v}{c} cos(\alpha)], \tag{9.22}$$

de acuerdo a la ecuación (9.20). Podemos observar también que, de las ecuaciones (9.20) y (9.22) se obtiene que

$$\frac{\delta\nu'}{\delta\nu} = \frac{\nu'}{\nu}. \tag{9.23}$$

Ahora consideremos, por simplicidad, que la cavidad es esféricamente simétrica; entonces entre dos reflexiones sucesivas la luz recorre una distancia $2rcos(\alpha)$ y el número de reflexiones por segundo es $(c/2rcos(\alpha))$, aproximadamente. Y como por cada reflexión

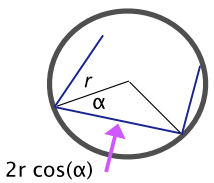


Fig.(9.9) Si la cavidad es el interior de una esféra de radio r, es posible estimar la distancia y el tiempo, entre reflexiones.

la frecuencia cambia en $\delta\nu$, entonces el cambio de frecuencia por segundo es:

$$\Delta\nu = \delta\nu \frac{c}{2rcos(\alpha)}$$

y de (9.21)

$$\Delta\nu = -\nu \, (\frac{v}{r}).$$

Todas estas expresiones se han obtenido por segundo y como la pared se mueve con velocidad v, la distancia recorrida por la pared en ese segundo es $\Delta r = v$, entonces

$$\Delta\nu = -\nu \, (\frac{\Delta r}{r}). \tag{9.24}$$

Esta ecuación establece la relación entre los cambios en la frecuencia y los cambios en el radio de la esfera que se expande, con la radiación en su interior. Por otro lado, ya que el volumen de

la cavidad esférica es $(4/3)\pi r^3$, la ecuación del proceso adiabático $VT^3 = constante$, puede expresarse como:

$$rT = constante$$

Y cuando ocurre la expansión adiabática infinitesimal, el estado inicial y el final están sobre la misma adiabática, de tal manera que se cumple:

$$rT = (r + \Delta r)(T + \Delta T) \approx rT + r\Delta T + T\Delta r.$$

Y simplificando a ambos lados resulta

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{\Delta r}{r}. \tag{9.25}$$

Las ecuaciones (9.24) y (9.25), establecen la correspondencia entre los cambios en frecuencia y los cambios en la temperatura al realizarse el proceso adiabático, esto es:

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{\Delta T}{T}. \tag{9.26}$$

Esta expresión es equivalente a decir que, durante el proceso adiabático la frecuencia y la temperatura satisfacen la relación

$$\frac{\nu}{T} = constante. \tag{9.27}$$

Ahora veremos qué ocurre con la densidad de energía durante el proceso de expansión adiabática y en particular en una banda de frecuencias entre ν y $\nu + \delta\nu$. Por ejemplo, sabemos que la energía total de la radiación contenida en la cavidad es

$$U = Vu = V\int_0^\infty u_\nu \, d\nu = \int_0^\infty (Vu_\nu \, d\nu) = \int_0^\infty U_\nu,$$

en donde en la última igualdad hemos definido la energía total en el volumen de la cavidad, U_ν, contenida en la banda de frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$

$$U_\nu = Vu_\nu \, d\nu. \tag{9.28}$$

Es claro que la suma de todas estas contibuciones es la energía total. De igual manera, podemos definir una *presión parcial* p_ν como aquella presión ejercida por la colección de ondas electromagnéticas cuyas frecuencias se encuentran en esa misma banda. Esto es:

$$p = \frac{1}{3}u(T) = \int_0^\infty \frac{1}{3}u_\nu \, d\nu = \int_0^\infty p_\nu$$

en donde la presión parcial es:

$$p_\nu = \frac{1}{3}u_\nu \, d\nu. \tag{9.29}$$

De (9.28) y (9.29) tenemos también que:

$$p_\nu = \frac{U_\nu}{3V}. \tag{9.30}$$

Con estas definiciones procederemos a la determinación del comportamiento energético de la radiación durante la expansión adiabática. Sabemos que $dU = TdS - pdV$ y en el proceso adiabático-cuasiestático-reversible se cumple que:

$$(dU)_{adiab} = -(pdV)_{adiab}$$

y aplicado a la banda de frecuencias:

$$(dU_\nu)_{adiab} = -(p_\nu dV)_{adiab}.$$

Sustituyendo aquí la expresión (9.30), resulta que para el proceso adiabático debe cumplirse la relación:

$$-\frac{dU_\nu}{U_\nu} = \frac{1}{3}\frac{dV}{V}.$$

Cuya integral nos proporciona la ecuación del proceso adiabático

$$U_\nu V^{1/3} = constante.$$

O sea que para dos puntos sobre la misma adiabática debe ser válido que:

$$\frac{U'_\nu}{U_\nu} = (\frac{V}{V'})^{1/3} = \frac{T'}{T},$$

en donde la última igualdad se sigue de $VT^3 = constante$. Además con ayuda de (9.28)

$$\left(\frac{V'}{V}\right)\left(\frac{u'_\nu(T')}{u_\nu(T)}\right)\left(\frac{d\nu'}{d\nu}\right) = \frac{T'}{T}.$$

Y haciendo uso de las ecuaciones (9.23) y (9.27), obtenemos que

$$\left(\frac{u'_\nu(T')}{u_\nu(T)}\right) = \left(\frac{T'}{T}\right)^3,$$

puede reescribirse a la manera usual, como:

$$\frac{u_\nu(T)}{T^3} = constante, \tag{9.31}$$

sobre la adiabática. Las expresiones (9.27) y (9.31) son las correspondientes ecuaciones de la adiabática en términos de la temperatura, los modos del campo y su energía, y resultarán básicas para

establecer la ley de Wien. Para obtenerla considere que para el proceso de expansión adiabática la frecuencia y la temperatura varian de acuerdo a

$$T = constante\ \nu, \tag{9.32}$$

y que, de (9.31), en el proceso de expansión adiabática la densidad espectral de la radiación y la temperatura varian de acuerdo a

$$u_\nu(T) = constante\ T^3 = constante\ \nu^3. \tag{9.33}$$

Sin embargo, es necesario obtener la estructura válida en general, y no sólo para el proceso adiabático, que es consistente con el caso particular dado por (9.33). Sabemos del teorema de Kichhoff, que u_ν debe ser una función universal de las variables (T,ν) y la única combinación de estas variables que permanece constante durante la expansión adiabática es (ν/T), por ello Wien propuso que la densidad espectral de energía contenida en el intervalo de frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$ deberá ser de la forma

$$u_\nu(T)\ d\nu = \nu^3\ \Phi(\frac{\nu}{T})\ d\nu.$$

El hecho de que la función Φ no esté determinada no impide establecer consistencia con otros resultados, por ejemplo con la ley de Stefan-Boltzmann. La consistencia se exhibe, debido a que conocemos la variable de la que depende la función y para mostralo introduciremos la ley de Wien en la expresión para la densidad de energía

$$u(T) = \int_0^\infty u_\nu(T)d\nu = \int_0^\infty \nu^3\ \Phi(\frac{\nu}{T})\ d\nu,$$

introduciendo el cambio de variable $x = \nu/T$, con el que resulta de inmediato que:

$$u(T) = T^4 \int_0^\infty x^3\ \Phi(x)\ dx = aT^4.$$

Esto significa que la constante de Stefan-Boltzmann y la función desconocida Φ está relacionadas por

$$a = \int_0^\infty x^3\ \Phi(x)\ dx.$$

§54. Oscilador de Planck

Ya que Kirchhoff demostró que las propiedades térmicas de la radiación en equilibrio, en el interior de una cavidad, no dependen

de la naturaleza de las paredes, fue posible que Max Planck escogiese un modelo simple para representar el proceso responsable de la emisión y absorción de la radiación, que conduce al establecimiento del equilibrio térmodinámico entre la radiación y la materia. Planck introdujo en el interior de la cavidad un oscilador cargado de Hertz de masa m y caracterizado, como todo oscilador, por su frecuencia natural ω_0. El oscilador se encuentra en constante movimiento pues está en interacción con el campo eléctrico de la radiación que llena la cavidad, absorbiendo energía del campo, cuando ésta tiene una frecuencia igual o muy cercana a la frecuecia natural del oscilador, y emitiendo campo, porque una carga acelerada rádia campo. Pero cuando la carga del oscilador emite campo, hay un efecto de frenamiento y el movimiento del oscilador se amortigua para después, volver a absorber energía del campo. Es de esperar que bajo condiciones de equilibrio la energía del oscilador, $\widetilde{U}$, dependa de las características del oscilador mismo, como su frecuencia natural, su masa, su carga eléctrica, así como de cantidades que especifican el estado de equilibrio para la radiación, como son (T, ν). Sin embargo, fue una gran sorpresa para Planck que la electrodinámica proporcionara una conexión[138] entre la energía del oscilador y la del campo, con el que se encuentra en equilibrio, que depende sólo de propiedades universales, es decir,

$$\widetilde{U} = \left(\frac{c^3}{8\pi\nu^2}\right)\ u_\nu(T).$$

Es universal porque $u_\nu(T)$ es universal y porque depende de constantes fundamentales como c y π; y porque es independiente de todos aquellos detalles particulares que pueden caracterizar al emisor y absorbedor de radiación.

Mostraremos en este inciso, cómo llegar a la expresión previa que establece una relación entre la energía media del oscilador y la densidad espectral de la radiación. Después se introducirá la información experimental, fenomenológica, disponible en ese momento para exhibir la manera en que, la termodinámica en manos de Planck genera la correcta distribución espectral de energía de la radiación en equilibrio térmico.

El modelo: El campo de radiación térmica en la cavidad, puede descomponerse en las componentes de Fourier. De este desarrollo, consideremos sólo a una de las componentes monocromáticas, aquella asociada a la frecuencia angular ω, la cual ejerce una fuerza eléctrica sobre el oscilador cargado de Planck:

$$F_x = eE_x = C\ sen(\omega t),$$

[138] 18 de mayo de 1899

en donde, E_x es la componente del campo eléctrico en la dirección-x. Sea la ecuación de movimiento para el oscilador de Planck-Hertz:

$$m\frac{d^2x(t)}{dt^2} = -kx(t) - \Omega\frac{dx(t)}{dt} + Csen(\omega t). \tag{9.34}$$

El primer término de la derecha es la fuerza restitutiva típica del resorte, el segundo término corresponde a una fuerza proporcional a la velocidad, pero en dirección opuesta, como ocurre con un fuerza de fricción y cuya acción sistemática, como fricción, la haremos equivalente al amortiguamiento por radiación. Justamente este proceso de emisión de campo electromagnético es el responsable del establecimiento del equilibrio térmico, pero junto con el tercer y último término que es la acción directa del campo oscilatorio sobre la carga. Dividiendo por la masa y redefiniendo los coeficientes en la ecuación diferencial (9.34), tenemos:

$$\frac{d^2x(t)}{dt^2} + 2\rho\frac{dx(t)}{dt} + \omega_0^2\ x(t) = \frac{C}{m}sen(\omega t), \tag{9.35}$$

en donde la frecuencia natural del oscilador es $\omega_0^2 = k/m$ y el coeficiente asociado a la fricción es $\rho = \Omega/2m$. Supongamos una solución del tipo oscilatorio para (9.35)

$$x(t) = D\ sen(\omega t + \delta) = D\frac{1}{2i}\left[e^{i(\omega t+\delta)} - e^{-i(\omega t+\delta)}\right]. \tag{9.36}$$

Esta solución además de ser oscilatoria de frecuencia ω, incluye un corrimiento δ en la fase. Ahora, veremos que aparece de inmediato el fenómeno de resonancia, al determinar la nueva amplitud de oscilación: $D(\omega, \omega_0)$. Evaluando las derivadas directamente de la solución propuesta, tenemos que la primera derivada es:

$$\frac{dx(t)}{dt} = i\omega D\frac{1}{2i}\left[e^{i(\omega t+\delta)} + e^{-i(\omega t+\delta)}\right],$$

y la segunda derivada:

$$\frac{d^2x(t)}{d^2t} = -\omega^2 D\frac{1}{2i}\left[e^{i(\omega t+\delta)} - e^{-i(\omega t+\delta)}\right].$$

Al sustituir en la ecuación (9.16), después de reagrupar términos, resulta:

$$\frac{1}{2i}e^{i(\omega t)}\left(e^{i\delta}D\left[-\omega^2 + 2i\rho\omega + \omega_0^2\right] - \frac{C}{m}\right) +$$

$$-\frac{1}{2i}e^{-i(\omega t)}\left(e^{-i\delta}D\left[-\omega^2 - 2i\rho\omega + \omega_0^2\right] + \frac{C}{m}\right) = 0.$$

De donde obtenemos dos condiciones que deben cumplirse simultáneamente:

$$e^{i\delta} D\left[-\omega^2 + 2i\rho\omega + \omega_0^2\right] = \frac{C}{m}$$

$$e^{-i\delta} D\left[\omega^2 + 2i\rho\omega - \omega_0^2\right] = \frac{C}{m}.$$

Multiplicando ambas ecuaciones y tomando la raiz cuadrada, obtendremos el coeficiente D, la amplitud de la respuesta del oscilador ante el campo de la radiación incidente sobre él, que es una función de la frecuencia del campo y de la frecuencia natural del propio oscilador. Esto es

$$D(\omega, \omega_0) = \frac{C}{m} \frac{1}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2]^{1/2}}.$$

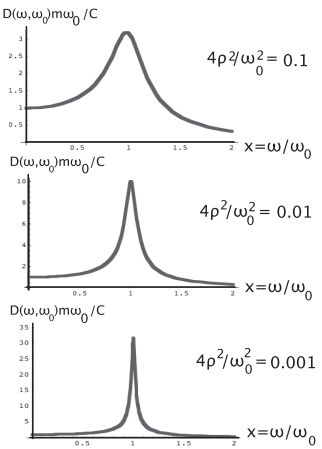


Fig.(9.10) Amplitud del oscilador de Planck de frecuencia natural ω_0, que exhibe resonancia cuando incide luz de frecuencias $\omega \sim \omega_0$. La anchura disminuye cla disminuir el parámetro adimensional $4\rho^2/\omega_0^2$.

En la *Fig.(9.10)* se ha graficado a

$$D(\omega, \omega_0)\frac{m\omega_0^2}{C} = \frac{1}{[\ (1-x^2)^2 + (4\rho^2/\omega_0^2)\ x^2]^{1/2}},$$

en las ordenadas en términos de la nueva variable $x = \omega/\omega_0$, para diferentes valores de

$$\frac{4\rho^2}{\omega_0^2}.$$

Se aprecia que existe el fenómeno de resonancia —como se anticipó— alrededor de la frecuencia natural del oscilador, cuya intensidad depende del valor $4\rho^2/\omega_0^2$, y observamos que entre más pequeño sea, más agudo y simétrico será el pico de la amplitud. Así que es necesario determinar físicamente de qué depende el parámetro ρ. Tenemos que regresar a la ecuación de movimiento del oscilador para ver que, es el responsable del amortiguamiento o frenamiento por radiación. De (9.35), vemos que la fuerza por frenamiento, R, es

$$R = -2\rho m \frac{d}{dt} x(t).$$

Por otro lado la teoría electromagnética nos dice que una carga acelerada radía y Hertz demostró en 1889 que la energía radiada por unidad de tiempo, S, es:

$$S = \left[\frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}\right] \left(\frac{d}{dt} v(t)\right)^2,$$

que depende de la aceleración. Pero, en la ecuación de movimiento para el oscilador aparece la primera derivada, una fuerza de fricción dependiente de la velocidad y es necesario establecer la consistencia entre las descripciones. Para determinar adecuadamente el coeficiente de fricción ρ, necesitamos establecer una correspondencia entre la fuerza por frenamiento R y la energía radiada S. Para ello supongamos que entre el intervalo de tiempo $(t' - t)$, la carga está acelerada pero antes de t y después de t' la acelaración es cero. De manera que en ese intervalo deberá ocurrir un balance entre el trabajo realizado por la fuerza de reacción de radiación R y la pérdida por radiación S. Esto es

$$\int R\, dx = -\int_t^{t'} S\, dt.$$

Sustituyendo la expresión para S

$$\int R\, dx = -\left[\frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}\right] \int_t^{t'} \left(\frac{d}{dt} v(t)\right)^2 dt,$$

y empleando la expresión equivalente a una integración por partes

$$\left(\frac{d}{dt} v(t)\right)^2 = \frac{d}{dt}\left(v(t)\frac{d}{dt} v(t)\right) - v(t)\left(\frac{d^2}{dt^2} v(t)\right),$$

e integrando en el intervalo resulta

$$\int_t^{t'} \left(\frac{d}{dt} v(t)\right)^2 dt = -\int_t^{t'} v(t)\left(\frac{d^2}{dt^2} v(t)\right) dt = -\int \left(\frac{d^2}{dt^2} v(t)\right) dx,$$

en donde como se dijo antes, hemos supuesto que la carga antes de t y después de t' no se encuentra acelerada. Por tanto

$$\int R\, dx = \left[\frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}\right] \int \left(\frac{d^2}{dt^2} v(t)\right) dx.$$

Lo que permite determinar R

$$R = \left[\frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}\right] \left(\frac{d^3}{dt^3} x(t)\right).$$

Para que la fuerza de fricción sea equivalente al frenado por radiación es necesario que R sea proporcional a la tercera derivada en el tiempo de $x(t)$. Ya que la solución del oscilador armónico, forzado y amortiguado, es del tipo $x(t) = Dsen(\omega t)$, la tercera derivada es proporcional a la primera derivada, es decir que

$$R = -\left[\frac{e^2\omega^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}\right] \left(\frac{d}{dt} x(t)\right).$$

Lo que permite determinar a ρ al comparar este resultado con (9.35). Resulta entonces:

$$\rho = \left[\frac{e^2}{12m\pi\epsilon_0 c^3}\right] \omega^2 = \chi\omega^2,$$

en donde

$$\chi = \left[\frac{e^2}{12m\pi\epsilon_0 c^3}\right].$$

De manera que la ρ, del oscilador de Planck-Hertz que se ha obtenido, garantiza el frenamiento radiativo y que emplearemos en el siguiente cálculo.

Obtendremos ahora la energía media del oscilador, promediando en el tiempo las oscilaciones que ocurren en la contribución cinética y potencial a la energía del oscilador, esto es

$$\widetilde{U}_{\omega_0} = \left\langle \frac{1}{2} m v(t)^2 + \frac{1}{2} m\omega_0^2 x(t)^2 \right\rangle.$$

Ya que conocemos la evolución en el tiempo tanto de $x(t)$, (9.36), como de $v(t)$ y conocemos la amplitud D, tenemos

$$\widetilde{U}_{\omega_0} = \frac{1}{2} m D(\omega, \omega_0)^2 \left\langle \omega^2 cos^2(\omega t + \delta) + \omega_0^2 sen^2(\omega t + \delta) \right\rangle,$$

que resulta

$$\widetilde{U}_{\omega_0} = \frac{1}{4} m D(\omega, \omega_0)^2 \left(\omega^2 + \omega_0^2\right)$$

Y ya que conocemos la amplitud D en términos de la amplitud del campo eléctrico C(ω), obtenemos que

$$\widetilde{U}_{\omega_0} = \frac{C(\omega)^2}{4m} \frac{(\omega^2 + \omega_0^2)}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2]},$$

es la energía media del oscilador de frecuencia natural ω_0 en equilibrio térmico con la radiación. El oscilador inmerso en el campo de radiación térmico es excitado por un espectro continuo de frecuencias, sin embargo la mayor influencia de ese campo ocurre cuando su frecuencia se encuentra en la vecindad de la frecuencia natural del oscilador. Justamente este comportamiento lo apreciamos al graficar la amplitud D y se observa también al graficar la energía media del oscilador

$$\frac{4m\omega_0^2}{C(\omega)^2}\widetilde{U}_{\omega_0} = \frac{(1 + x^2)}{[(1 - x^2)^2 + 4\chi^2\omega_0^2x^6]},$$

en donde $x = \omega/\omega_0$ y hemos expresado

$$\rho = \chi\omega^2 = \chi\omega_0^2x^2.$$

De aquí vemos que la energía media tiene un máximo agudo en $x = 1$. Note que en el eje de las ordenadas se ha incluido a la amplitud del campo al cuadrado $C(\omega)^2$, y ha resultado un término que modula a la amplitud. Así que diremos que la función $\widetilde{U}_{\omega_0}$ es una función muy aguda alrededor de la frecuencia natural y consecuentemente la amplitud del campo $C(\omega)$ casi no varía y la podremos sustituir por el valor $C(\omega_0)$. La energía total del oscilador resulta de la integral en todas las frecuencias del campo

$$U_{\omega_0} = \int_0^\infty \widetilde{U}_{\omega_0}(\omega)\ d\omega,$$

que reescrita en términos de $x = \omega/\omega_0$ es

$$U_{\omega_0} = \int_0^\infty \frac{C(\omega)^2}{4m\omega_0^2} \frac{(1 + x^2)}{[(1 - x^2)^2 + 4\chi^2\omega_0^2x^6]}\ \omega_0\ dx$$

Ahora empezaremos a introducir las aproximaciones. Como el integrando es dominante alrededor de $x \approx 1$, vemos que $(1 - x^2)^2 \approx 4(1 - x)^2$, también $(1 + x^2) \approx 2$ y $C(\omega) \approx C(\omega_0)$. Entonces

$$U_{\omega_0} = \frac{C(\omega_0)^2}{8m\chi^2\omega_0^3} \int_0^\infty \frac{1}{[1 + (1 - x)^2/\chi^2\omega_0^2]}\ dx.$$

Haciendo el cambio de variable

$$\xi = \frac{x - 1}{\chi\omega_0},$$

resulta:

$$U_{\omega_0} = \frac{C(\omega_0)^2}{8m\chi\omega_0^2} \int_{-1/\chi\omega_0}^{\infty} \frac{1}{[1+\xi^2]}\, d\xi.$$

Podemos sustituir el límite inferior de la integral por $-\infty$ sin alterar el valor de la integral y con

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{[1+\xi^2]}\, d\xi = \tanh^{-1}(\xi)|_{-\infty}^{\infty} = \pi.$$

Entonces la energía media del oscilador en equilibrio con la radiación es

$$U_{\omega_0} = \frac{\pi}{8m\chi\omega_0^2}\, C(\omega_0)^2. \tag{9.37}$$

Ahora es necesario expresar la amplitud de la fuerza ejercida por el campo eléctrico $C(\omega_0)^2$, en términos de la densidad espectral de energía u_ω. De la teoría electromagnética de Maxwell sabemos que la densidad de energía es dos veces la contribución electrica

$$u \sim 2(\frac{\mathbf{E}\cdot\mathbf{D}}{2}) = \epsilon_0 \mathbf{E}\cdot\mathbf{E}.$$

Ya que la radiación es isotrópica su promedio es

$$u_\omega = \epsilon_0 \langle \mathbf{E}\cdot\mathbf{E}\rangle = 3\epsilon_0 \left\langle E_x^2 \right\rangle.$$

Por otro lado el promedio del cuadrado de la fuerza eléctrica en la dirección$-x$, es

$$e^2 \left\langle E_x^2 \right\rangle = C(\omega)^2 < sen^2\ \omega t >= \frac{1}{2} C(\omega)^2.$$

De estos dos últimos resultado tenemos que

$$C(\omega)^2 = \frac{2e^2}{3\epsilon_0} u_\omega$$

y en términos de las frecuencias, ya que $u_\omega = u_\nu/2\pi$

$$C(\omega)^2 = \frac{e^2}{3\pi\epsilon_0} u_\nu.$$

Sustituyendo en la energía del oscilador (9.37) y omitiendo el subíndice cero de la frecuencia natural, tenemos

$$U_\omega = \frac{\pi}{8m\chi\omega^2}\ \frac{e^2}{3\pi\epsilon_0} u_\nu = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} u_\nu, \tag{9.38}$$

en donde la última igualdad resulta de introducir la expresión para χ:

$$\chi = \left[\frac{e^2}{12m\pi\epsilon_0 c^3}\right].$$

La energía, U_ω, del oscilador de Planck-Hertz en equilibrio con la radiación —obtenida por Planck y presentada a la Academia Prusiana en mayo de 1899— muestra que es una función universal, como se mostró que lo es también la densidad espectral de energía de la radiación, u_ν.

Ahora podemos imaginar que tenemos muchos osciladores de Planck-Hertz, cada uno con su propia frecuencia natural de oscilación y caracterizado por su propia U_ω. Todos estos osciladores son los intermediarios en la redistribución de la energía térmica del campo de radiación. Y esta colección de osciladores podrá ser descrita termodinámicamente como una colección de osciladores independientes a temperatura T y con una energía por oscilador dada por U_ω.

Desde el punto de vista termodinámico, a la Gibbs, Planck consideró que debe existir la correspondiente ecuación fundamental $S = S(U, V)$, en la rep-S, donde S es la entropía por oscilador. Si el volumen permanece constante, la entropía satisface la ecuación de Gibbs

$$dS = \frac{dU}{T}$$

con la ecuación de estado dada por:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V .$$

Ahora nos preguntamos: ¿cuál es la información experimental disponible, que permita construir la ecuación fundamental del oscilador de Hertz?

• Los resultados experimentales previos a 1900, de *Paschen, Lummer y Pringsheim*, en la región de longitudes de onda cortas o altas frecuencias, nos dice que la estructura de la densidad de energía para la radiación es

$$u_\nu = \frac{\alpha k A}{c^3}\nu^3 \, e^{-\alpha\nu/T},$$

en donde α es un parámetro de ajuste experimental y, además, esta información experimental es consistente con la ley de Wien. Entonces, de *Paschen, Lummer y Pringsheim* y sustituyendo la información experimental en la expresión para el oscilador de Hertz, en equilibrio con la radiación obtenemos que su energía tiene la estructura:

$$U = A_1 e^{-\alpha\nu/T},$$

en donde hemos renombrado el coeficiente:

$$A_1 = \frac{\alpha k A}{8\pi}\,\nu$$

para hacer compacta la expresión. De aquí podemos obtener el inverso de la temperatura:

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{\alpha\nu}\ \ln\left(\frac{U}{A_1}\right), \tag{9.39}$$

que es la primera derivada de la entropía, para la *región de altas frecuencias* . Y también, de aquí, podemos obtener la segunda derivada de la entropía con respecto de la energía del oscilador:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial U}\frac{1}{T}\right) = -\left(\frac{\partial}{\partial U}\frac{1}{\alpha\nu}\ \ln\left(\frac{U}{A_1}\right)\right) = -\frac{1}{\alpha\nu U}, \tag{9.40}$$

para la *región de altas frecuencias*.

• El otro resultado experimental determinante fue el obtenido por *Rubens y Kurlbaum*. Poco antes de la reunión de las Sociedad Física Alemana en octubre de 1900, fueron realizados en la región de grandes longitudes de onda —infrarojo— y muestran un comportamiento totalmente diferente, que más tarde es justificado por Rayleigh, y desde entonces es conocida como la ley de Rayleigh-Jeans.

Rubens y Kurlbaum observaron que la densidad espectral a bajas frecuencias, es lineal con la temperatura; lo que indica que la energía media de los osciladores es lineal con T, y este es un resultado completamente clásico: $U = kT$. Esto implica que

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) = \frac{k}{U}, \tag{9.41}$$

de donde la segunda derivada de la entropía es

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial U}\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{U^2/k}, \tag{9.42}$$

para la *región de bajas frecuencias*.

Desde el punto de vista termodinámico, las segundas derivadas son generadas por la misma superficie termodinámica: en la representación$-S$, donde $S = S(U)$ es la entropía por oscilador. Como la información del oscilador de Planck-Hertz en equilibrio con la radiación, debe ser consistente con lo que se observa en todo el espectro de la radiación, las dos regiones: altas y bajas frecuencias deberán estar conectadas por una sola expresión. Ambas representadas por la curvatura de la superficie de una superficie única. La proposición que hizo Planck fue:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right) = -\frac{1}{\alpha\nu U + U^2/k}, \tag{9.43}$$

que debe ser válida para todas las frecuencias y contiene el comportamiento de (9.40) y (9.42), para cada región. Esta proposición tiene ya el contenido físico que implicará la distribución espectral de energía, conocida como la distribución de Planck. Para simplificar el álgebra definamos $\beta = 1/\alpha\nu k$, y la segunda derivada de S, puede escribirse como

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right) = -\frac{1}{\alpha\nu}\frac{1}{U(1+\beta U)} = -\frac{1}{\alpha\nu}\left(\frac{1}{U} - \frac{\beta}{1+\beta U}\right) \tag{9.44}$$

que admite rápidamente su integración. Nos interesa la integración en U, porque obtenemos directamente el inverso de la temperatura y consecuentemente la correcciones a las ecuaciones (9.39) y (9.41), que se siguen de la proposición de Planck. Veamos, la integración a la derecha de (9.44) es:

$$\int \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)\, dU = \int d\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) = \int d\frac{1}{T} = \frac{1}{T},$$

un resultado natural, de lo que estamos integrando. Pero a la izquierda, resulta una integral logarítmica, indefinida:

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{\alpha\nu}\left\{\int \frac{dU}{U} - \beta\int \frac{dU}{1+\beta U}\right\} =$$

$$= -\frac{1}{\alpha\nu}\left\{\ln U - \ln(1+\beta U)\right\} + C = -\frac{1}{\alpha\nu}\left\{\ln \frac{U}{(1+\beta U)}\right\} + C.$$

Donde C es una constante de integración, que determinaremos pidiendo que la energía U sea una función creciente de la temperatura T. Esto es, si $T \to \infty$, entonces $U \to \infty$, y se obtiene que

$$C = -\frac{1}{\alpha\nu}\ln(\beta).$$

De manera que la expresión final para la temperatura en la rep-S, es:

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{\alpha\nu}\ln\left(\frac{\beta U}{1+\beta U}\right). \tag{9.45}$$

Y la corrección a las ecuaciones (9.39) y (9.41), que es la energía del oscilador para todo el intervalo de frecuencias se obtiene de (9.45), recordando que $\beta = 1/\alpha\nu k$, resulta

$$U_\nu = \alpha\nu k\left\{\frac{e^{-\alpha\nu/T}}{1-e^{-\alpha\nu/T}}\right\}. \tag{9.46}$$

Sustituyendo en (9.38), que es la relación entre la energía del oscilador y la densidad espectral de energía de la radiación obtenemos que

$$u(\nu,T)=\frac{8\pi\alpha k}{c^3}\nu^3\left\{\frac{e^{-\alpha\nu/T}}{1-e^{-\alpha\nu/T}}\right\}. \tag{9.47}$$

La determinación experimenal del parámetro de ajuste α debe ser tal que haga que $\alpha\nu/T$ sea adimensional. Ya que la constante de Boltzmann por la temperatura, kT, tiene unidades de energía introduciremos otra constante h tal que $\alpha=h/k$, y entonces las ecuaciones (9.46) y (9.47) resultan:

$$U_\nu=h\nu\left\{\frac{e^{-h\nu/kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}\right\}, \tag{9.48}$$

para la energía media del oscilador de Planck-Hertz y

$$u(\nu,T)=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}(h\nu)\left\{\frac{e^{-h\nu/kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}\right\}, \tag{9.49}$$

para la densidad espectral de la radiación del cuerpo negro perfecto. Esta es la distribución de Max Planck.

El principal objetivo de esta sección §54, fue el de exhibir la manera en la que la termodinámica sirvió de herramienta y la manera en la que Planck se apoyó en el concepto de entropía para obtener la distribución.

El resto de la historia —y que no veremos aquí— también es fundamental, pues habiendo establecido la distribución con las leyes de la termodinámica, que son independientes del modelo microscópico del sistema, Planck encaminó sus esfuerzos al esclarecimiento del modelo que, de primeros principios, justifica su *distribución planckiana* de energía para la radiación, llegando finalmente a los paquetes de energía, los *cuanta*. Este ya es el terreno de la mecánica estadistica.

§55. Radiación-materia

Ya hemos visto el enorme problema que enfrentó Planck al considerar el oscilador planckiano, que después será el oscilador de Hertz. Toda la física teórica en manos de Planck, la mecánica, el electromagnetismo y la termodinámica, todo un esfuerzo para que al final sólo sobreviviera la termodinámica clásica.

Sin embargo, hay un camino más fácil[139] ¿Qué es lo que hizo Einstein en 1917? Consideremos un átomo de dos niveles de energía,

[139] *Sources of Quantum Mechanics*, editado por van der Waerden, North-Holland, 1967

E_1 y E_2, en donde $E_1 > E_2$ y aunque les hemos llamado átomos, son sólo objetos con estructura interna discreta. Pueden ser los osciladores planckianos, aunque se ha mostrado que no importa la naturaleza del sistema que está en equilibrio con la radiación. Sin embargo, considerar un sistema más simple facilita mucho los cálculos y genera nuevas preguntas, como fue el trabajo de Einstein. En el trabajo del 17, el átomo con el que trabajó Einstein consta de muchos niveles, pero considerar dos es suficiente. De acuerdo a Bohr, los átomos que se encuentran excitados en el nivel 1, podrán pasar al nivel 2 de menor energía, emitiendo radiación. Por ello Einstein introduce la probabilidad de transición espontánea, A_{12}.

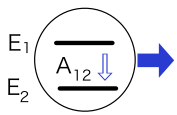


Fig.(9.11) Emisión espontánea del átomo de dos niveles. La probabilidad de la transición espontánea es A_{12}

Si hay N_1 átomos en el nivel 1, entonces el número de átomos que hacen la *transición espontánea* $1 \to 2$, es:

$$N_1 A_{12}.$$

Einstein le llamó espontánea porque no se requiere de ningún agente externo al átomo para que ocurra la transición. Este *coeficiente de emisión espontánea* A_{12}, es un parámetro fenomenológico cuyo valor experimental después deberá generarse de algún modelo más fundamental.

También ocurre una transición cuando el átomo se encuentra en la presencia de radiación térmica en equilibrio a temperatura T, de manera que el electrón del átomo hace la transición del nivel bajo al alto, esto es de $2 \to 1$. La radiación en equilibrio térmico, tiene una densidad espectral de energía, dada por $u_\nu(T)$.

La probabilidad de transición inducida, define a B_{21}, que es el coeficiente de *absorción inducida*. La radiación presente está representada por la densidad espectral de energía, $u_\nu(T)$. Y si hay N_2 átomos en el estado de menor energía, tendremos que el número de transiciones inducidas $2 \to 1$, es:

$$N_2 B_{21} u_\nu(T).$$

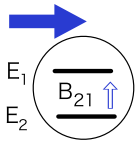


Fig.(9.12) En presencia de radiación un átomo puede absorber energía para pasar a un estado excitado. La probabilidad de tener absorción inducida es B_{21}

Falta por considerar que, el número de átomos N_i en el estado i depende también de la temperatura a través de una expresión obtenida mucho antes por Boltzmann —y más tarde por Einstein en sus trabajos sobre mecánica estadística anteriores a 1905— y que se llama el factor de Boltzmann. Esto es, la distribución de átomos en los dos únicos niveles de energía, o la población de los estados, está dada por el llamado factor de Boltzmann

$$N_1 \sim e^{-E_1/kT}$$
$$N_2 \sim e^{-E_2/kT}$$

Finalmente debemos establecer la condición de equilibrio térmico ante las aparentemente, dos únicas clases de procesos elementales: se emite espontáneamente y, la presencia de radiación induce, la absorción por parte del átomo. Si no hay más, entonces tendremos que, el balance en equilibrio implica la igualdad:

$$N_1 \; A_{12} = N_2 \; B_{21} u_\nu(T).$$

De aquí, podemos determinar la densidad espectral de energía $u_\nu(T)$, y resulta:

$$u_\nu(T) = \frac{A_{12}}{B_{21}} e^{-(E_1-E_2)/kT} \sim e^{-h\nu/kT}.$$

Esto es, la radiación es emitida por los electrones en sus transiciones al interior del átomo y cumple la regla de Bohr, $h\nu = E_1 - E_2$. Pero este modelo genera un resultado parcial, o si se quiere incorrecto: la ley de Wien pero la que es válida sólo para altas frecuencias. Sin embargo, es la ley de Planck la que es válida y así que debe haber algún otro efecto por ahí, escondido. Es por ello que Einstein introduce un tercer proceso, un tercer coeficiente, y que lo llama: el coeficiente de *emisión inducida o estimulada*, representada por B_{12}.[140]

[140] En este momento Einstein establece la idea básica de la existencia del *laser*.

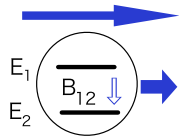


Fig.(9.13) Un átomo excitado es inducido por la radiación presente para emitir. La probabilidad de emisión inducida es B_{12}

De manera que si un átomo se encuentra en un estado excitado y no decae espontáneamente la presencia de radiación $u_\nu(T)$, inducirá la emisión, por ello el número de átomos que hacen la transición inducida es:

$$N_1 \; B_{12} \; u_\nu(T).$$

Ahora sólo falta imponer la nueva condición de equilibrio o balance, que establece que los procesos de emisión espontánea y el de emisión inducida balanceen al proceso de absorción de radiación, de manera que:

$$N_1 \; A_{12} + N_1 \; B_{12} \; u_\nu(T) = N_2 \; B_{21} u_\nu(T).$$

Y si nuevamente introducimos la distribución de Boltzmann para las poblaciones de los estados y la regla de Bohr, obtenemos la densidad espectral de energía de la radiación:

$$u_\nu(T) = \frac{A_{12}}{B_{21}} \; \frac{e^{-h\nu/kT}}{\left(1 - \frac{B_{12}}{B_{21}} \; e^{-h\nu/kT}\right)}.$$

Y si comparamos con la ley de Planck, (9.49)

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}(h\nu) \left\{ \frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right\}, \tag{9.27}$$

para determinar los coeficientes fenomenológicos, resulta que las probabilidades de transición para la emisión inducida y la absorción inducida son iguales:

$$B_{12} = B_{21}$$

y que la probabilidad de transición espontánea es:

$$A_{12} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \; B_{12}$$

De manera que una probabilidad de transición determina las otras dos.

En su trabajo del 17, *"Sobre la teoría cuántica de radiación"*, discute mucho más extensamente la manera en la que las moléculas se mueven bajo la influencia de la radiación, usando el método bien conocido que resultó de la teoría del movimiento browniano.

Al establecer claramente los nuevos hechos, como son: la existencia de rayos direccionales de radiación, la estructura atómica discreta y la obvia condición de equilibrio térmico, Einstein estableció el puente entre la distribución de Planck, la regla de Bohr y los procesos de emisión y absorción representados por los tres coeficentes de Einstein. Coeficientes cuya existencia se justifica, ya que se obtiene la distribución de Planck, pero cuyos valores requieren de nuevas hipótesis acerca de las propiedades intrínsecas de la interacción de los átomos con la radiación.

• En la interacción con la molécula no hay salida de ondas esféricas, en cambio el proceso elemental de absorción y emisión es direccional y en él, tanto la energía total y el momento total se conservan, donde la energía del cuanto es $h\nu = \epsilon$, y el momento del cuanto es

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{\epsilon}{c} = p.$$

La dirección de este *paquete direccional de radiación*, emitido desde la molécula, es determinado por el azar.[141] La expresión que conecta la energía y el momento de este paquete direccional es

$$\epsilon = cp,$$

que corresponde a la expresión para la energía de las *excitaciones del campo*, sin masa.[142]

Tenemos que recordar la deducción que hizo Planck de la distribución espectral de energía, porque fue un esfuerzo brutal de acumulación de herramientas teóricas, una que él mismo afinó como fue la termodinámica clásica y en particular el concepto de entropía. Otras, como la electrodinámica de Maxwell y que, junto con la mecánica a través del oscilador cargado, de Lorentz-Hertz-Drude-Planck, introduce un explícito modelo clásico para el acoplamiento radiación-materia, que finalmente le lleva a la distribución correcta. Y cuando Planck decide preguntarse por la probabilidad de ocurrencia de los estados, cuando acepta la conexión de Boltzmann entre probabilidad y entropía, resultan los paquetes de energía y la

[141] Todas estas afirmaciones aparecen en ese trabajo de Einstein, aunque ahora lo resumimos diciendo que la molécula emite un *fotón*.

[142] Como propuso Landau muchos años después, para los fonones en el helio líquido.

electrodinámica se desmorona, lo que produjo una gran tristeza en Planck.

Pero Einstein acepta los nuevos hechos y considera que la estructura atómica es discreta, en sus niveles de energía, e impone el equilibrio térmico entre radiación-materia. Introduce la existencia de tres tipos diferentes de procesos: *emisión espontánea*, *emisión inducida* y *absorción de radiación*, con este modelo *mecánico estadístico* obtiene la regla de cuantización de Bohr que establece la conservación de energía, entre átomo-radiación y recupera la distribución de Planck para la radiación en equilibrio térmico con la materia. Una deducción simple, elegante y que abre nuevas preguntas, porque no hizo ningúna hipótesis acerca de las propiedades intrinsecas de la interacción radiación-materia. Entonces es posible preguntarse ¿cómo evaluar las probabilidades de transición, los coeficientes de Einstein? ¿por qué un átomo puede emitir espontáneamente? y la respuesta enriquecerá físicamente al átomo de Bohr y empezará a dejar de ser una caricatura de átomo.

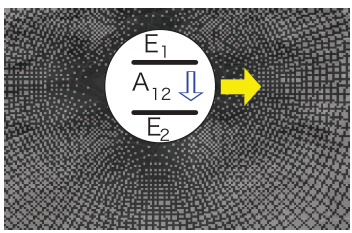


Fig.(9.14) ¿Cuál es el origen físico de la probabilidad de emisión espontánea, A_{12}?

Pasaron los años y se vió que si el campo electromagnético es clásico y el átomo se acopla a este campo clásico, entonce se puede calcular sin problema los coeficientes de transición B_{ij} asociados a la absorción y emisión estimulada pero ¿cómo obtener el coeficiente asociado a la transición espontánea si no hay radiación? eso sólo fué posible por la cuantización del campo electromagnético, porque entonces la energía resulta:

$$\epsilon_\nu = h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right),$$

cuando hay presentes *n* fotones de frecuencia ν, pero hay una energía adicional que influye en el comportamiento del átomo y que es responsable de que ocurra la transición espontánea y la probabilidad de transición $A_{ij} \neq 0$ aún cuando $n = 0$, en ausencia de fotones.

El cálculo de los coeficientes fenomenológicos, lo realizó Dirac diez años más tarde, en 1927.[143]

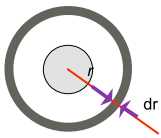
Ejemplo

- *contracción solar de Kelvin-Helmholtz*

De la expresión para la autoenergía gravitacional de una colección de masas

$$U = -G\sum_{i\neq j}\frac{m_i m_j}{r_{ij}},$$

obtendremos la energía de interacción entre un núcleo esférico macizo de radio r y una cáscara esférica de espesor dr que la envuelve.



Contracción gravitacional de una nube.

Si la densidad de masa del núcleo y de la cáscara es $\rho = M/V$*, la masa del nucleo es:*

$$m_{nucleo} = \frac{4}{3}\pi r^3\rho$$

y la energía potencial gravitacional de la cáscara en presencia del núcleo macizo es

$$-G\frac{1}{r}\left(\frac{4}{3}\pi r^3\rho\right)\left(4\pi r^2 dr\rho\right) = -\frac{1}{3}G\left(4\pi\rho\right)^2 r^4 dr.$$

Podemos considerar entonces que la formación de una esféra masiza requiere de la adición de una cáscara sobre otra hasta formar una esféra de masa M y de radio R, y la integración de la anterior expresión nos dará la autoenergía de la esféra:

$$U = -\frac{1}{3}G\left(4\pi\rho\right)^2\int_0^R r^4 dr = -\frac{1}{3}G\left(4\pi\rho\right)^2\frac{1}{5}R^5 = -\frac{3}{5}G\left(\frac{4}{3}\pi R^3\rho\right)^2\frac{1}{R}$$

que finalmente es

$$U = -\frac{3}{5}\frac{GM^2}{R}.$$

Si la esféra es el sol, nos preguntamos ahora cuánto vale su autoenergía gravitacional. Necesitamos conocer: su masa

$$M_\odot \sim 2\times 10^{30} kg$$

su radio

$$R_\odot \sim 7\times 10^{8} m$$

[143] *Quantum Electrodynamics*, editado por Julian Schwinger, Dover, 1958

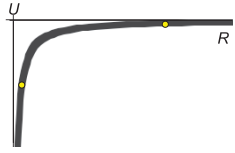
y la constante gravitacional

$$G = 6.67 \times 10^{-11} Nm/kg^2$$

y su valor es

$$U_\odot(R_\odot) = -\frac{3}{5}\frac{GM_\odot^2}{R_\odot} \sim -2.28 \times 10^{41} joules$$

Al preguntarse por el origen de la luminosidad del sol en el siglo XIX, se pensó que este resultaba de la contracción gravitacional. Si a t=0 el radio del sol es $R_\odot = \infty$ y pasado un tiempo el radio decrece, entonces la energía decrece. Y la energía total



Contenido energético de la nube compactada.

perdida es:

$$E = U_\odot(\infty) - U_\odot(R_\odot) = +\frac{3}{5}\frac{GM_\odot^2}{R_\odot} \sim +2.28 \times 10^{41} joules$$

¿Tendrá esto algo que ver con la energía luminosa emitida?

La constante solar es la energía radiante del sol que llega a la atmósfera externa de la tierra, por unidad de tiempo y por unidad de área y sabemos que vale

$$j_s = 0.1366\frac{joules}{seg\ cm^2} = 0.0326326\frac{cal}{seg\ cm^2} = 1.9579\frac{cal}{min\ cm^2} \sim 2\frac{cal}{min\ cm^2},$$

aunque realmente no es una constante. De aquí podemos obtener la energía total emitida por el sol cada segundo, para ello necesitamos conocer el área A de una esféra de radio 150 millones de km, que es la distancia al sol, y si multiplicamos la constante solar por el área de esta esféra, la energía total emitida por el sol por segundo es

$$\dot{E}_s = j_s A = \frac{2}{60}\frac{cal}{seg\ cm^2} 4\pi(150 \times 10^{11})^2 cm^2 \sim 10^{26}\frac{cal}{seg}.$$

Esta es la velocidad con la que actualmente el sol emite energía y seguramente antes no fue asi, pero supongamos que ha sido constante en el tiempo. De esta manera, en el siglo XIX calcularon la edad del sol suponiendo que la tasa de emisión es constante. Con el valor $\dot{E}_s \sim 10^{26} cal/seg$, y si la energía que emite resulta de la contracción gravitacional, E, que ya calculamos, obtenemos finalmente que la edad[144] *de nuestro sol es*

$$\Delta t = \frac{E}{\dot{E}_s},$$

$$\Delta t \sim \frac{10^{41}\ joules}{10^{26}\ cal}\ seg \sim 100 \times 10^6\ a\tilde{n}os.$$

[144] $1 a\tilde{n}o = 31,536,000 seg$

¡100 millones de $años$!. Por supuesto que ahora sabemos que esto no es correcto sin embargo la pregunta acerca del origen de toda esa energía emitida por el sol se había planteado ya, y quedaba por verificar este resultado consistentemente con la información proveniente de otros campos del conocimiento científico.

Ejemplo

• *temperatura de la superficie del Sol.*

Como ya sabemos el valor de la cantidad de energía emitida por segundo por el sol, $\dot{E}_s \sim 10^{26} cal/seg$, será fácil determinar la temperatura de su superficie empleando la ley de Stefan-Boltzmann $j_s = \sigma\, T_s^4$. Sólo necesitamos saber el área de la superficie solar A_s, así que:

$$\dot{E}_s = j_s A_s = \sigma\, T_s^4 4\pi r_s^2,$$

en donde $r_s \sim 7 \times 10^5\ km$. Es decir

$$T_s = \left(\frac{\dot{E}_s}{4\pi r_s^2 \sigma}\right)^{1/4} \sim 6000\ kelvin.$$

Ejemplo

• *temperatura de la superficie de la Tierra.*

i) El primer cálculo que vamos a hacer es muy simple, pero equivocado. Conocemos la constante solar j_s, que es la cantidad de energía que llega a la atmósfera externa de la tierra. Supondremos que no hay atmósfera y que toda esa energía del Sol que llega a la Tierra, por unidad de área por unidad de tiempo j_s, es completamente absorbida por la superficie, es decir absorbe como un cuerpo negro, para que después la superficie de la Tierra la emita necesariamente como un cuerpo negro j_t, entonces

$$j_s = j_t = \sigma T_t^4.$$

De donde resulta que la temperatura es

$$T_t = \left(\frac{j_s}{\sigma}\right)^{1/4} = 396\ kelvin,$$

que equivale a $123\ ^oC$.

ii) Pero si existe la atmósfera, las capas superiores absorben radiación, que ya no llega a la superficie terrestre, este es un cuerpo gris. Parece ser que a la superficie llega el 25 % de j_s, y con esta información resulta que la temperatura en la superficie terrestre es:

$$T_t = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/4} 396\ kelvin = 280\ kelvin,$$

que equivale a $6.85\ ^oC$.

iii) Otro cálculo también elemental, que parece más real es el siguiente: la tierra absorbe la energía solar como un disco

$$\dot{E}_{disco} = \pi R_T^2\ j_{disco},$$

y la emite como la superficie de una esfera,

$$\dot{E}_{esfera} = 4\pi R_T^2\ j_{esfera},$$

y para mantener el equilibrio es necesario que

$$\dot{E}_{disco} = \dot{E}_{esfera},$$

es decir que

$$j_{disco} = 4j_{esfera},$$

y si lo que llega a la superficie es el 25 % de lo que viene del sol $j_{disco} = \frac{1}{4} j_{solar}$, *entonces*

$$\frac{1}{16} j_{solar} = j_{esfera} = \sigma T_t^4,$$

o sea que

$$T_t = \frac{1}{2}\left(\frac{j_{solar}}{\sigma}\right) = 198\ kelvin,$$

que equivale a $-75.15\ ^oC$. *Este modelo es más razonable que los anteriores porque implica una redistribución de la energía absorbida, para después ser radiada por la superficie esférica de la tierra. Pero la temperatura resultante, no es precisamente lo que notamos, y por ello es de esperar que existan otros factores que no están incluidos en la descripción. Por ejemplo, no se ha considerado la presencia de vapor de agua distribuido inhomogéneamente en la atmósfera; ni la cantidad gigantesca de agua que está en pequeñas gotitas en las nubes y que tienen un efecto reflector notable y disminuye la absorción; ni la distribución inhomegénea de los mares y la tierra, con diferentes comportamientos térmicos; ni la presencia de los gases que producen el efecto invernadero, etc.*

De estos ejemplos, podemos apreciar también la alta sensibilidad que resulta del exponente cuártico en la ley de Stefan-Boltzmann $j = \sigma\ T^4$. *De manera que cualquier modificación en la absorción podrá implicar fuertes modificaciones en la temperatura de la superficie emisora.*

Problemas

9.1. Demuestre que si reescribimos la ecuación de Gibbs $dU = TdS - pdV + \mu dN$ en términos de cantidades intensivas por partícula

$$u = \frac{U}{N},\ v = \frac{V}{N},\ s = \frac{S}{N},$$

i) resulta

$$du = Tds - pdv + (Ts - pv + \mu - u)\,\frac{dN}{N}.$$

Por supuesto que la ecuación de Euler $u = Ts - pv + \mu$ implica finalmente que

$$du = Tds - pdv.$$

También, con esto obtenga la ecuación de Gibbs-Duhem.
ii) Demuestre que si reescribimos la ecuación de Gibbs $dU = TdS - pdV + \mu dN$ en términos de cantidades intensivas por volumen

$$u = \frac{U}{V},\ s = \frac{S}{V},\ n = \frac{N}{V},$$

donde n es el número de *objetos* por volumen, resulta

$$du = Tds + \mu dn + (Ts - p + \mu n - u)\frac{dV}{V}.$$

Por supuesto que la ecuación de Euler $u = Ts - p + \mu n$ implica finalmente que

$$du = Tds + \mu dn.$$

También, con esto obtenga la ecuación de Gibbs-Duhem.
iii) De la información disponible para la radiación de cuerpo negro:

$$p = \frac{1}{3}u(T),\ u = \frac{U}{V} = aT^4,$$

obtenga las ecuaciones de estado para la radiación, en la representación de la entropía.

De la ecuación de Gibbs-Duhem, en la representación de la entropía muestre que

$$nd(\frac{\mu}{T}) = 0,$$

para todos los valores de T.

9.2. De la ecuación de Euler para las variables intensivas por volumen, obtenga la ecuación fundamental en la representación de la entropía para la radiación en equilibrio y muestre que la entropía total satisface

$$S(U,V) = \frac{4}{3}a^{1/4}U^{3/4}V^{1/4}.$$

Obtenga

$$S(T,V) = \frac{4}{3}aT^3V.$$

Obtenga

$$S(p,V) = 4\left(\frac{a}{3}\right)^{1/4}p^{3/4}V.$$

De aquí obtenga la ecuación de la adiabática para la radiación

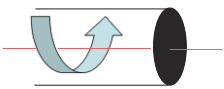
$$T^3V = constante,\ pV^{4/3} = constante.$$

i) Dibuje las isotermas, y las adibáticas en el espacio (p,V)
ii) Obtenga la capacidad térmica total a volumen constante.
iii) Obtenga la capacidad térmica total a presión constante.

iv) Exhiba que no es posible definir la razón de capacidades térmicas

Recuerde que para un gas ideal la adiabática es $pV^{\gamma} = constante$ y note que esta expresión no tiene ninguna correspondencia con la radiación electromagnética en equilibrio.

9.3. Un haz de fotones de longitud de onda λ, en estado de polarización circular derecha inciden sobre un disco totalmente absorbente (superficie negra perfecta) el cual es libre de rotar alrededor de su eje, que es paralelo al haz.



Fotones polarizados circularmente a la derecha, inciden sobre una superficie circular, negra perfecta, libre de rotar alrededor de su eje.

La masa del disco es m, su capacidad térmica específica es C, y su momento de inercia alrededor de su eje de rotación es I. El disco inicialmente está en reposo, pero después de un tiempo adquiere una velocidad angular Ω. Muestre que en ese mismo tiempo la temperatura se incrementa en

$$\Delta T = \frac{I\Omega}{mC}\left(\frac{2\pi c}{\lambda} - \frac{\Omega}{2}\right),$$

en donde c, es la velocidad de la luz.

La mayor cortesía está libre de toda formalidad.
Chuang Tse.

Capítulo diez
Fluctuaciones térmicas

...harpas, jardines de harpas...
"El cántaro roto".
Octavio Paz.

Un sistema termodinámico compuesto ha sido descrito en términos de variables cuya naturaleza y número depende de las características de las partes del sistema y de la relación que tienen unas con otras, en su interior. Al fijar las condiciones de interés, a través de la imposición de constricciones perfectas, *se determinarán los estados constreñidos de interés y cuando esas constricciones sean eliminadas o modificadas, por ejemplo al considerarlas como* constricciones reales, *podrémos hacer prediciones acerca de cómo evolucionará el sistema. Mientras tanto el principio extremal que determina las condiciones de equilibrio y estabilidad, obtenidas con ayuda de los desplazamientos virtuales, nos permite afirmar que la entropía del sistema crecerá cada vez que se elimine una constricción, llegándo esta a ser máxima en el estado correspondiente a la ausencia de constriciones internas.*

En la descripción realizada hasta ahora no se ha considerado la posibilidad de que ocurran fluctuaciones en las variables termodinámicas, sin embargo es posible que cualquier variable termodinámica que no se encuentre sujeta a constricciones perfectas *exhiba ligeras variaciones alrededor de su valor medio, su valor de equilibrio. ¿Cuáles son los valores más frecuentemente visitados por una u otra variable? esto es ¿Cuál es la distribución de estas fluctuaciones cuando el sistema se encuentra en equilibrio? ¿La distribución sufrirá alguna modificación, agudizándose o ensanchándose, al aproximarse a algunos estados particulares? Veremos que es posible hacer estas preguntas y obtener respuesta extendiendo la visión de la termodinámica de manera de incluir a las fluctuaciones, pero haciendo una modificación en el segundo postulado y que consiste en hacer una hipótesis probabilística, que establezca una conexión entre probabilidad y entropía.*

También es posible preguntarse por los detalles acerca de lo qué

le ocurrirá a un sistema, inicialmente sujeto a constricciones internas perfectas, cuando alguna de ellas sea eliminada, ¿cómo evoluciona el sistema? ¿cómo tiende al nuevo estado de equilibrio? ¿cuáles son los mecanismos involucrados que guían esta evolución? Las respuestas a estas preguntas requiere de establecer la evolución cinética de los sistemas y su descripción puede ser probabilística en el sentido de buscar la evolución en el tiempo de las probabilidades o, alternativamente, en términos de la evolución en el tiempo de las mismas propiedades fluctuantes, y la pregunta es ahora ¿cómo evolucionan las fluctuaciones cuando se elimina una constricción perfecta en el sistema o cuando esta se transforma en una constricción real, no perfecta. ¿Cuáles son los medios requeridos o la información necesaria para caracterizar a una constricción real? ¿cuándo es útil la información contenida en los coeficientes de transporte cuya existencia permite que ocurra el transporte de propiedades, de tal manera que tienden a igualar las diferencias, grandes o pequeñas como una fluctuación? Muchas de estas preguntas están fuera del alcance de este texto, y son de interés en la estructura teórica denominada Termodinámica de Sistemas Fuera de Equilibrio.

§56. Conexión entre probabilidad y entropía

Consideremos un sistema homogéneo, en la representación de la entropía, $S = S(U, V, N)$, como un gas en un cilíndro con un pistón móvil en un extremo. El pistón impide el paso de partículas, de manera que N es constante, pero no impide que ocurra las interaciones térmica y mecánica entre el sistema y los alrededores, como se ilustra en la $Fig.(10.1)$.

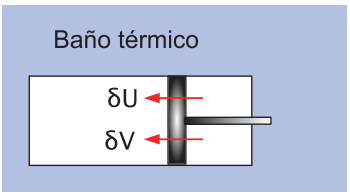


Fig.(10.1) En la representación de la entropía, un gas en el interior de un pistón puede fluctuar en su energía y en su volumen, alrededor de sus valores en equilibrio.

Entonces las variables no constreñidas, U y V, podrán fluctuar alrededor de los valores de equilibrio (U_0, V_0), que los conocemos de

pedir el equilibrio térmico y mecánico entre sistema y alrededores. Y ahora nos preguntamos: cuando incluimos a las fluctuaciones, entonces ¿cómo están distribuidos los valores, tanto de la energía δU como del volumen δV?

Otra situación experimental consiste de la que resulta cuando una superficie imaginaria encierra un volumen V pequeño y fijo, en un sistema más extenso y homogéneo. A través de la superficie imaginaria se intercambia energía y partículas con el resto del sistema que podrá ser considerado como el baño que le rodea. En este caso las variables de interés pueden ser las densidades: de energía $u = U/V = u_0 + \delta u$ y de partículas $\rho = N/V = n_0 + \delta n$, que deberán exhibir fluctuaciones alrededor de los valores de equilibrio, u_0, y n_0.

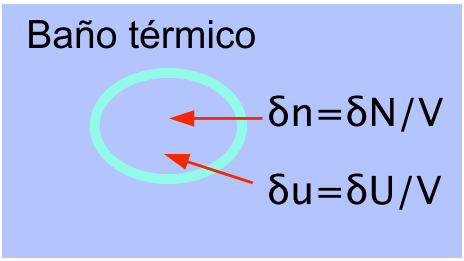


Fig.(10.2) Sea una superficie imaginaria de volumen fijo, a través de ella pasa energía y partículas. Existen fluctuaciones en la energía y en el número de partículas alrededor del equilibrio.

También es posible definir otras variables intensivas, ya lo hemos visto, como la densidades de energía por partícula $u = U/N = u_0 + \delta u$ y el volumen por partícula $v = V/N = v_0 + \delta v$, que deberán exhibir fluctuaciones alrededor de los valores de equilibrio, u_0, y v_0.

Hemos visto que las condiciones de equilibrio, determinan los valores de equilibrio, y si alrededor de este estado ocurren fluctuaciones en las variables termodinámicas, el sistema deberá comportarse de manera tal que se exhiba la estabilidad intrínseca del sistema.

Consideremos ahora a un sistema termodinámico aislado que llamaremos total. El sistema total es homogéneo y a pesar de ello lo dividiremos en dos partes. Una parte debe contener un gran número de partículas para que se comporte como un baño, que llamaremos alrededores, R. La otra parte será pequeña pero aún deberá contener un gran número de partículas, que llamaremos S. El sistema total es $\mathrm{S} \cup \mathrm{R}$. Y dependiendo del tipo de constricciones

que caracterice la relación entre sus partes, podrán intercambiar energía, volumen y partículas.

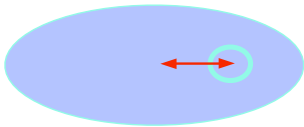


Fig.(10.3) Consideremos un sistema compuesto y aislado.

Sin embargo el sistema total está aislado de manera que la energía total, el volumen total y el número total de partículas, son constantes. Ya hemos discutido esta situación en el caso en el que el número de grados de libertad de los alrededores es muy grande comparado con el sistema de interés, y en ese momento obtuvimos las condiciones de equilibrio y estabilidad intrinseca del sistema pequeño. Es de esperar entonces que, sí ocurre una fluctuación que saque al sistema pequeño de sus valores de equilibrio, esta fluctuación rápidamente tienda a decrecer para regresar nuevamente a su valor en equilibrio; si es que el sistema visita sólo estados termodinámicos estables. Pero si el estado termodinámico del sistema total se encuentra en la vecindad de la frontera con los estados inestables —que es la curva espinodal—, entonces el estado es metaestable. Y una fluctuación alrededor de ese estado podrá inducir una transición súbita a los estados estables. El resultado usualmente consiste en que el sistema se hace heterogéneo. Y puede ocurrir una transición a otra fase diferente, explosivamente.

El sistema **S** podrá intercambiar energía, volumen y partículas con los alrededores **R** pero de tal manera que el sistema total tenga una energía U_T, un volumen V_T y un número total de partículas N_T, constantes, es decir:

$$U_T = U_{\mathbf{S}} + U_{\mathbf{R}} = constante,$$

$$V_T = V_{\mathbf{S}} + V_{\mathbf{R}} = constante,$$

y

$$N_T = N_{\mathbf{S}} + N_{\mathbf{R}} = constante.$$

Los alrededores, que son fuente o pozo de energía, de volumen y de partículas, están caracterizados por la temperatura T_R, por la presión p_R y por el potencial químico μ_R. El sistema en equilibrio con los alrededores también comparte estos valores pues la condición

extremal sobre la entropía así lo requiere. Cualquier modificación en el estado del sistema S, tal como la que ocurre en una fluctuación, deberá implicar una disminución en la entropía del sistema. Y esto no lo puede soportar el sistema y por ello también se implica una regresión de la fluctuación. Con la entropía total por partícula $s_T = S_T/N_T$, podemos definir a la diferencia de entropía, por partícula, del sistema compuesto

$$\delta s_T = s_T(f) - s_T(eq) = k\ln\Omega_T(f) - k\ln\Omega_T(eq) = k\ln\left(\frac{\Omega_T(f)}{\Omega_T(eq)}\right) < 0, \quad (10.1)$$

en donde $s_T(eq)$ es el valor de la entropía en equilibrio, en ausencia de la fluctuación, y $s_T(f)$ el valor de la entropía cuando existe la fluctuación.[145] $\Omega_T(eq)$ es un número, asociado al número de posibles microestados accesibles,[146] *complexiones*, del sistema compuesto $\mathbf{S}\bigcup\mathbf{R}$ en equilibrio, en ausencia de las constricciones internas entre las partes del sistema compuesto. $\Omega_T(f)$ es el número de posibles microestados, *complexiones*, consistentes con la fluctuación. En equilibrio el número de complexiones corresponde a una situación física libre de constricciones y con muchos posibles estados microscópicos accesibles $\Omega_T(eq)$. En cambio cuando ocurre una fluctuación es como si se hubiera desarrollado una constricción momentáneamente, una pared, una válvula, etc. que limita momentáneamente la evolución del sistema al equilibrio y por ello, el número de complexiones asociado a la fluctuación es menor que en equilibrio

$$\Omega_T(f) < \Omega_T(eq).$$

Podemos insistir escribiendo explícitamente que $\Omega_T(f)$ es igual al número de posibles estados cuando aparecen constricciones instantáneas locales. Supondremos que la probabilidad[147] con la que ocurre una fluctuación es

$$P(f) \sim exp\left\{\frac{\delta s_T}{k}\right\}. \quad (10.2)$$

Recordemos que el cambio en la entropía del universo termodinámico δS_T tiene dos contribuciones, la del sistema y la de los alrededores y en lo que sigue obtendremos una expresión que depende sólo de las fluctuaciones en el sistema. Entonces:

[145] Una fluctuación gigante en un gas podrá consistir en aquella situación en la que, de pronto, todas las partículas del gas se acumulen en el lado izquierdo del recipiente. Sabemos que una expansión libre así se inicia, con un valor s_i y termina con un valor $s_f > s_i$. Y para el caso que estamos discutiendo la desigualdad corresponde a la expresión $s_T(eq) > s_T(f)$.

[146] Cuyo cálculo es el objetivo de la mecánica estadística.

[147] Esta conexión logarítmica entre la probabilidad, que es multiplicativa, y la entropía, que debe ser aditiva, se debe a Ludwig Boltzmann.

$$\delta S_T = \delta S_{\mathbf{S}} + \delta S_{\mathbf{R}}$$

y por partícula:

$$\delta s_T = \frac{\delta S_T}{N_T} = \frac{1}{N_T}\left(\delta S_{\mathbf{S}} + \delta S_{\mathbf{R}}\right),$$

$$= \frac{1}{N_T}\delta S_{\mathbf{S}} + \frac{1}{N_T}\int_{eq}^{fluc}\left\{\frac{1}{T_{\mathbf{R}}}dU_{\mathbf{R}} + \frac{p_{\mathbf{R}}}{T_{\mathbf{R}}}dV_{\mathbf{R}} - \frac{\mu_{\mathbf{R}}}{T_{\mathbf{R}}}dN_{\mathbf{R}}\right\}, \tag{10.3}$$

en donde el valor de las variables intensivas que caracterizan al baño, ($T_{\mathbf{R}}$,$p_{\mathbf{R}}$,$\mu_{\mathbf{R}}$), no pueden variar ya que estos son sistemas con una gran inercia térmica, debido al alto número de grados de libertad que poseen, $N_{\mathbf{R}} >> N_{\mathbf{S}}$, mucho mayor que las del sistema S. Y ya que el sistema total o compuesto, el universo termodinámico, está aislado:

$$dU_{\mathbf{R}} = -dU_{\mathbf{S}},$$

$$dV_{\mathbf{R}} = -dV_{\mathbf{S}},$$

$$dN_{\mathbf{R}} = -dN_{\mathbf{S}}.$$

Sustituyendo en (10.3) tenemos

$$\delta s_T = \frac{1}{N_T}\delta S_{\mathbf{S}} - \frac{1}{N_T}\int_{eq}^{fluc}\left\{\frac{1}{T_{\mathbf{R}}}dU_{\mathbf{S}} + \frac{p_{\mathbf{R}}}{T_{\mathbf{R}}}dV_{\mathbf{S}} - \frac{\mu_{\mathbf{R}}}{T_{\mathbf{R}}}dN_{\mathbf{S}}\right\}. \tag{10.4}$$

Y como las variables intensivas del baño no se alteran con nada, la integral actúa en el curso de la fluctuación, con el resultado

$$\delta s_T = \frac{1}{N_T}\delta S_{\mathbf{S}} - \frac{1}{N_T}\left\{\frac{\delta U_{\mathbf{S}} + p_{\mathbf{R}}\delta V_{\mathbf{S}} - \mu_{\mathbf{R}}\delta N_{\mathbf{S}}}{T_{\mathbf{R}}}\right\}. \tag{10.5}$$

Entonces es innecesario el subíndice R; la temperatura, presión y potencial químico que caracterizan al baño, no se alteran por la fluctuación. Además las variables que caracterizan al sistema y que aparecen en la ecuación (10.5) son extensivas, pero el sistema es pequeño, y podemos expresar las fluctuaciones en términos de las variables intensivas de S. Para ello es necesario observar que si $S_{\mathbf{S}} = sN_{\mathbf{S}}$, $U_{\mathbf{S}} = uN_{\mathbf{S}}$ y $V_{\mathbf{S}} = vN_{\mathbf{S}}$, y la ecuación de Euler por partícula, es $u = Ts - pv + \mu$, entonces podemos reescribir la ecuación (10.5), resultando que

$$\delta s_T = -\frac{N_{\mathbf{S}}}{N_T}\frac{1}{T}\left\{\delta u - T\delta s + p\delta v\right\}$$

y la probabilidad de la fluctuación es

$$P \sim exp\left\{-\frac{N_{\mathbf{S}}}{N_T}\left[\frac{\delta u - T\delta s + p\delta v}{kT}\right]\right\}. \tag{10.6}$$

La presencia de la fluctuación en el sistema se exhibe mediante los cambios δ. Si la fluctuación es pequeña, δu puede desarrollarse en serie de Taylor hasta orden cuadrático, alrededor del valor de equilibrio (s_0, v_0). Sean entonces las variables (s, v), las variables independientes del sistema de interés. Entonces el cambio en la energía del sistema en términos de sus variables fluctuantes, $(\delta s, \delta v)$, es

$$\delta u = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{v_0} \delta s + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{s_0} \delta v +$$

$$+\frac{1}{2!}\left\{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right)_{(s_0,v_0)} (\delta s)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right)_{(s_0,v_0)} \delta s \delta v + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_{(s_0,v_0)} (\delta v)^2\right\} + ... \tag{10.7}$$

Ya que $du = Tds - pdv$, por supuesto que las ecuaciones de estado en la rep-u, del sistema en equilibrio con el baño son:

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right) = T(s, v)$$

y

$$p = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right) = p(s, v),$$

de donde es claro que las fluctuaciones en la temperatura y en la presión, pero para el sistema de interés son

$$\delta T = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right)_{(s_0,v_0)} \delta s + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right)_{(s_0,v_0)} \delta v \tag{10.8}$$

y

$$-\delta p = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right)_{(s_0,v_0)} \delta s + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_{(s_0,v_0)} \delta v \tag{10.9}$$

Con estas expresiones la ecuación (10.7) se reescribe como

$$\delta u = T\delta s - p\delta v + \frac{1}{2!}(\delta T \delta s - \delta p \delta v) + ...,$$

y al sustituir lo anterior en la expresión, (10.6), para la probabilidad, resulta

$$P \sim exp\left\{-\frac{N_{\mathbf{S}}}{N_T}\frac{1}{2kT}\left[\delta T \delta s - \delta p \delta v\right]\right\}. \tag{10.10}$$

Aquí introduciremos una notación en términos de *kets* en termodinámica, debida a Weinhold[148] para reescribir en un forma compacta las anteriores expresiones. Servirá también para tener otro punto

[148] Weinhold, F., J. Chem.Phys. **63(6)**, 2479 (1975). Ver también: *catastrophe theory, for scientists and enginieers*. Robert Gilmore, Dover Pub, Inc. 1981.

de vista en terminos de vectores y matrices. Definamos el vector columna, o ket:

$$|\psi_{(s,v)}>=\begin{pmatrix}\delta s\\ \delta v\end{pmatrix},$$

y su correspondiente vector transpuesto, o bra:

$$|\psi_{(s,v)}>^{\dagger}=<\psi_{(s,v)}|=\begin{pmatrix}\delta s & \delta v\end{pmatrix}.$$

Vectores de estado asociados a la fluctuación en la representación de la entropía. También en la representación de Gibbs tenemos el ket:

$$|\psi_{(T,p)}>=\begin{pmatrix}\delta T\\ -\delta p\end{pmatrix},$$

y su correspondiente vector transpuesto, o bra:

$$|\psi_{(T,p)}>^{\dagger}=<\psi_{(T,p)}|=\begin{pmatrix}\delta T & -\delta p\end{pmatrix}.$$

Podemos ver de (10.10), que la probabiliadad de ocurrencia de una fluctuación puede expresarse en términos de productos, o brakets $<|>$, de estos vectores. En el argumento de la exponencial, se tiene el producto escalar de vectores en representaciones diferentes, por ejemplo, un ket se encuentra en la rep-u y el otro en la rep-g, es decir

$$\Phi=[\delta T\delta s-\delta p\delta v]=\begin{pmatrix}\delta s & \delta v\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta T\\ -\delta p\end{pmatrix}. \tag{10.10a}$$

Más adelante veremos que esta no es la única elección. Por ello es posible reescribir a la ecuación (10.10), de dos posibles maneras:

$$P\sim exp\left\{-\frac{N_{\mathbf{S}}}{N_T}\frac{<\psi_{(s,v)}|\psi_{(T,p)}>}{2kT}\right\} \tag{10.11}$$

y

$$P\sim exp\left\{-\frac{N_{\mathbf{S}}}{N_T}\frac{<\psi_{(T,p)}|\psi_{(s,v)}>}{2kT}\right\}. \tag{10.12}$$

Pero si nos interesan otras variables como independientes, es posible hacer un cambio de representación. Para ello notemos que las ecuaciones (10.8) y (10.9) establecen, en particular, la conexión entre las representaciones, rep-u y la rep-g, ya que

$$\begin{pmatrix}\delta T\\ -\delta p\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}(\partial T/\partial s)_v & (\partial T/\partial v)_s\\ -(\partial p/\partial s)_v & -(\partial p/\partial v)_s\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta s\\ \delta v\end{pmatrix}.$$

Y de una de las relaciones de maxwell en la rep-u:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s=-\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v,$$

vemos que los elementos fuera de la diagonal son iguales. Recordemos que cuando estudiamos el equilibrio y la estabilidad de los sistemas evaluamos cada uno de los coeficientes de esta matriz, y de ellos obtenemos que

$$\begin{pmatrix} \delta T \\ -\delta p \end{pmatrix} = \mathbf{M}_{(s,v)} \begin{pmatrix} \delta s \\ \delta v \end{pmatrix}, \tag{10.13a}$$

en donde

$$\mathbf{M}_{(s,v)} = \begin{pmatrix} T/C_v & -T\beta/C_v\kappa_T \\ -T\beta/C_v\kappa_T & \gamma/v\kappa_T \end{pmatrix}. \tag{10.13b}$$

Los kets están conectados por la matriz $\mathbf{M}_{(s,v)}$, de manera que en una forma compacta tenemos que

$$|\psi_{(T,p)}> = \mathbf{M}_{(s,v)}|\psi_{(s,v)}> .$$

El determinante de $\mathbf{M}_{(s,v)}$, es

$$Det\ \mathbf{M}_{(s,v)} = \frac{T}{C_v v\kappa_T},$$

y consecuentemente su inverso resulta

$$\mathbf{M}^{-1}_{(s,v)} = \frac{C_v v\kappa_T}{T} \begin{pmatrix} \gamma/v\kappa_T & T\beta/C_v\kappa_T \\ T\beta/C_v\kappa_T & T/C_v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_p/T & v\beta \\ v\beta & v\kappa_T \end{pmatrix}, \tag{10.14}$$

siempre que $C_p - C_v = Tv\beta^2/\kappa_T$. Así que la ecuación (10.11) puede escribirse como

$$P \sim exp\left\{ -\frac{N_{\mathbf{S}}}{N_T} \frac{< \psi_{(s,v)}|\mathbf{M}_{(s,v)}|\psi_{(s,v)} >}{2kT} \right\},$$

cuya forma explícita resulta ser

$$P(\delta s, \delta v) =$$

$$= P_0\ exp\left\{ -\frac{N_{\mathbf{S}}}{N_T}\frac{1}{2kT}\left(\frac{T}{C_v}(\delta s)^2 - \frac{2T\beta}{C_v\kappa_T}\delta s\delta v + \frac{\gamma}{v\kappa_T}(\delta v)^2 \right) \right\}, \tag{10.15}$$

en donde P_0 es tal que la distribución, (10.15), está normalizada a la unidad, es decir que

$$\int\int P(\delta s, \delta v) d\delta s\ d\delta v = 1.$$

Con ayuda de la integral gaussiana:

$$I(a,b,c) \equiv \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} exp\left(ax^2 + bxy + cy^2\right) dxdy = \frac{2\pi}{(4ac - b^2)^{1/2}},$$

determinamos el valor de P_0, que resulta:

$$P_0 = \frac{N_{\mathbf{S}}}{N_T} \frac{1}{\left(4\pi^2 k^2 T v C_v \kappa_T\right)^{1/2}}. \tag{10.16}$$

Ya que hemos obtenido la función de distribución de fluctuaciones podemos obtener todos los promedios de interés y como la distribución es *gaussiana*, que significa que es cuadrática en las desviaciones respecto de equilibrio, todos los promedios impares del tipo

$$\left\langle \delta x^{2n+1} \right\rangle,$$

son cero y todas las potencias pares

$$\left\langle \delta x^{2n} \right\rangle,$$

pueden obtenerse en términos del promedio del cuadrado de la fluctuación, es decir de:

$$\left\langle \delta x^2 \right\rangle.$$

§57. Distribución de fluctuaciones

La distribución de las fluctuaciones, en la rep-u, que ocurren al interior de un sistema pequeño, con un número de partículas, $N_{\mathbf{S}}$, y que se encuentra en contacto térmico con un baño que es fuente de energía y de volumen, caracterizado por la temperatura T y la presión p, está dada por la ecuación (10.15) y con una normalización dada por (10.16), que es la amplitud de la gaussiana. Ya que el número total de partículas es la suma de las partículas del sistema y de los alrededores, $N_T = N_{\mathbf{S}} + N_{\mathbf{R}}$, tanto la anchura como la altura de la *gaussiana* depende del contenido de partículas del sistema. Y lo mismo podemos decir de los promedios de las fluctuaciones.

Pero antes de proceder a la evalución del promedio de las fluctuaciones es conveniente establecer las integrales *gaussianas* y algunas expresiones que facilitarán los cálculos.

Definamos a las *Integrales gaussianas*: En general el argumento cuadrático de la exponencial *gaussiana*, puede ser del tipo $ax^2+bxy+cy^2$. Sea, entonces, la integral

$$I(a) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} exp\left(ax^2\right) dx = \left(\frac{\pi}{-a}\right)^{1/2}, \tag{A}$$

en donde a es una constante, pero en el caso de las fluctuaciones termodinámicas podrá depender de la temperatura, las capacidades térmicas, etc., como lo veremos. Otra integral es

$$I(y|a,b) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} exp\left(ax^2 + bxy\right) dx$$

$$= \left(\frac{\pi}{-a}\right)^{1/2} exp\left\{-\left(\frac{b^2}{4a}\right)y^2\right\}. \qquad (\mathbf{B})$$

Y también

$$I(a,b,c) \equiv \int I(y|a,b)exp\left(cy^2\right)dy,$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} exp\left(ax^2+bxy+cy^2\right)dxdy,$$

$$= \frac{2\pi}{(4ac-b^2)^{1/2}}. \qquad (\mathbf{C})$$

De las anteriores expresiones podemos establecer, muy fácilmente, el valor de los promedios, por ejemplo:
I) Al derivar $I(a)$ a ambos lados respecto del parámetro a, obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial a}I(a) = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 exp\left(ax^2\right),$$

$$= -\frac{1}{2a}\left(\frac{\pi}{-a}\right)^{1/2}.$$

Cuando la distribución *gaussiana* depende de una variable el promedio de la variable x^2, lo definimos como

$$\left\langle x^2\right\rangle \equiv \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 exp\left(ax^2\right)}{\int_{-\infty}^{\infty} exp\left(ax^2\right)} = \frac{1}{I(a)}\frac{\partial I(a)}{\partial a} = -\frac{1}{2a}.$$

II) Y cuando la distribución *gaussiana* depende de dos variables como ocurre en I(a,b,c), el promedio de x^2, es

$$\left\langle x^2\right\rangle = \frac{1}{I(a,b,c)}\frac{\partial I(a,b,c)}{\partial a} = -\frac{2c}{(4ac-b^2)}. \qquad (\mathbf{D})$$

III) De igual manera podemos obtener el promedio del producto cruzado xy, como

$$\langle xy\rangle = \frac{1}{I(a,b,c)}\frac{\partial I(a,b,c)}{\partial b} = \frac{b}{(4ac-b^2)}. \qquad (\mathbf{E})$$

IV) Y el promedio en la variable y^2, es

$$\left\langle y^2\right\rangle = \frac{1}{I(a,b,c)}\frac{\partial I(a,b,c)}{\partial c} = -\frac{2a}{(4ac-b^2)}. \qquad (\mathbf{F})$$

Con ayuda de las expresiones (**D**), (**E**) y (**F**), y refiriéndonos a la ecuación (10.15), podemos determinar los siguientes valores medios:

$$\left\langle \delta s^2\right\rangle = \frac{N_T}{N_{\mathbf{S}}}\,\gamma k C_v, \qquad (10.17a)$$

$$\langle \delta v^2 \rangle = \frac{N_T}{N_{\mathbf{S}}}\, kTv\kappa_T, \tag{10.17b}$$

$$\langle \delta s \delta v \rangle = \frac{N_T}{N_{\mathbf{S}}}\, kTv\beta. \tag{10.17c}$$

De estas últimas tres expresiones podemos generar la siguiente relación

$$\frac{\langle \delta s^2 \rangle\ \langle \delta v^2 \rangle}{\langle \delta s\ \delta v \rangle^2} = \frac{1}{1-1/\gamma} \geq 1 \tag{10.17d},$$

que es una desigualdad de Schwarz. Pero si queremos que las fluctuaciones independientes sean $(\delta T, \delta v)$, que es equivalente a encontrarse en la representación de Helmholtz, es necesario reescribir convenientemente el argumento de la exponencial, en la ecuación (10.10), en términos de otros *kets*:

$$\Phi = [\delta T \delta s - \delta p \delta v] = \begin{pmatrix} \delta T & \delta v \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta s \\ -\delta p \end{pmatrix}. \tag{10.18}$$

Así que ahora es necesario obtener las fluctuaciones δs y δp en términos de las que hemos tomado como independientes:

$$\delta s = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \delta T + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \delta v = \frac{C_v}{T}\delta T + \frac{\beta}{\kappa_T}\delta v, \tag{10.19a}$$

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \delta v = \frac{\beta}{\kappa_T}\delta T - \frac{1}{v\kappa_T}\delta v. \tag{10.19b}$$

De manera que, parte del argumento de la exponencial es

$$\begin{pmatrix} \delta T & \delta v \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta s \\ -\delta p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta T & \delta v \end{pmatrix} \mathbf{M}_{(T,v)} \begin{pmatrix} \delta T \\ \delta v \end{pmatrix} = < \psi_{(T,v)} | \mathbf{M}_{(T,v)} | \psi_{(T,v)} >,$$

en donde

$$\mathbf{M}_{(T,v)} = \begin{pmatrix} C_v/T & \beta/\kappa_T \\ -\beta/\kappa_T & 1/v\kappa_T \end{pmatrix}. \tag{10.20}$$

Realizando este producto y sustituyendo en $(10, 10)$, obtenemoss la distribución de probabilidad de las fluctuaciones en δT y δv, que resulta

$$P(\delta T, \delta v) = \\ = P_0\ exp\left\{ -\frac{N_{\mathbf{S}}}{N_T}\frac{1}{2kT}\left(\frac{C_v}{T}\delta T^2 + \frac{1}{v\kappa_T}\delta v^2\right)\right\}, \tag{10.21}$$

en donde la normalización, P_0, para estas nuevas fluctuaciones independientes, seguramente será diferente. Ahora podemos obtener los promedios, que por supuesto que tienen que ver con la anchura de la *gaussiana*:

$$\langle \delta T^2 \rangle = \frac{N_T}{N_{\mathbf{S}}}\ \frac{kT^2}{C_v}, \tag{10.22a}$$

$$\left\langle \delta v^2 \right\rangle = \frac{N_T}{N_{\mathbf{S}}}\, kTv\kappa_T, \tag{10.22b}$$

$$\langle \delta T \delta v \rangle = 0. \tag{10.22c}$$

De estas últimas tres expresiones podemos generar la siguiente relación

$$\left\langle \delta T^2 \right\rangle \, \left\langle \delta v^2 \right\rangle = \left(\frac{N_T}{N_{\mathbf{S}}}\right)^2 \, k^2 T^3 v \frac{\kappa_T}{C_v}, \tag{10.22d}$$

que es otra desigualdad de Schwarz. De manera completamente análoga podemos obtener la distribución de las fluctuaciones en δs y δp, que implica pasar a la representación de la entalpía. Para ello construyamos otros *kets*, reescribiendo nuevamente parte del argumento de la exponencial en la ecuación (10.10), es decir

$$\Phi = [\delta T \delta s - \delta p \delta v] = \begin{pmatrix} \delta s & -\delta p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ \delta v \end{pmatrix}. \tag{10.23}$$

Y también se puede mostrar que, con ayuda de relaciones de Maxwell y *jacobianos*, que

$$\delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p \delta s + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \delta p = \frac{T}{C_p}\delta s - \frac{Tv\beta}{C_p}\delta p, \tag{10.24a}$$

$$\delta v = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \delta s + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s \delta p = \frac{Tv\beta}{C_p}\delta s - \frac{v\kappa_T}{\gamma}\delta p, \tag{10.24b}$$

en donde hemos emplado la conexión entre la compresibilidad adiabática y la isotérmica

$$\kappa_T = \gamma \kappa_s.$$

Finalmente

$$\begin{pmatrix} \delta T \\ \delta v \end{pmatrix} = \mathbf{M}_{(s,p)} \begin{pmatrix} \delta s \\ -\delta p \end{pmatrix},$$

en donde

$$\mathbf{M}_{(s,p)} = \begin{pmatrix} T/C_p & -Tv\beta/C_p \\ \\ Tv\beta/C_p & v\kappa_T/\gamma \end{pmatrix} \tag{10.25}$$

De manera que evaluando el producto *braket*, del argumento de la exponencial

$$\Phi = [\delta T \delta s - \delta p \delta v] = \begin{pmatrix} \delta s & -\delta p \end{pmatrix} \mathbf{M}_{(s,p)} \begin{pmatrix} \delta s \\ -\delta p \end{pmatrix} =< \psi_{(s,p)} | \mathbf{M}_{(s,p)} | \psi_{(s,p)} >,$$

tenemos

$$\begin{pmatrix} \delta s & -\delta p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ \delta v \end{pmatrix} =< \psi_{(s,p)} | \mathbf{M}_{(s,p)} | \psi_{(s,p)} >= \frac{T}{C_p}\delta s^2 + \frac{v\kappa_T}{\gamma}\delta p^2. \tag{10.26}$$

Así obtenemos, también, la distribución de probabilidad de las fluctuaciones en δs y δp, que resulta

$$P(\delta s, \delta p) =$$

$$= P_0 \; exp\left\{ -\frac{N_{\mathbf{S}}}{N_T}\frac{1}{2kT}\left(\frac{T}{C_v}\delta s^2 + \frac{v\kappa_T}{\gamma}\delta p^2\right)\right\}. \tag{10.27}$$

Ahora podemos obtener los promedios de las fluctuaciones al cuadrado:

$$\left\langle \delta s^2 \right\rangle = \frac{N_T}{N_{\mathbf{S}}}\; kC_p, \tag{10.28a}$$

$$\left\langle \delta p)^2 \right\rangle = \frac{N_T}{N_{\mathbf{S}}}\; \frac{\gamma kT}{v\kappa_T}, \tag{10.28b}$$

$$\langle \delta s)(\delta p) \rangle = 0. \tag{10.28c}$$

De estas últimas tres expresiones podemos generar la siguiente relación

$$\left\langle \delta s^2 \right\rangle \; \left\langle \delta p^2 \right\rangle = \left(\frac{N_T}{N_{\mathbf{S}}}\right)^2 \; k^2 T \frac{C_p \gamma}{v\kappa_T}, \tag{10.28d}$$

que es otra desigualdad de Schwarz. Si ahora las variables libres de fluctuar son la temperatura y la presión, entonces la representación correspondiente es la de Gibbs. De manera que los kets en esta representación los obtenemos de expresar el argumento de la exponencial, de la manera siguiente

$$\Phi = [\delta T \delta s - \delta p \delta v] = \begin{pmatrix} \delta T & -\delta p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta s \\ \delta v \end{pmatrix}. \tag{10.29}$$

Pero tenemos que expresar a las fluctuaciones δs y δv, en términos de las que son independientes. Eso ya lo hemos obtenido pues conocemos el inverso de la matriz $\mathbf{M}_{(\mathbf{s},\mathbf{v})}$, por ello:

$$\begin{pmatrix} \delta s \\ \delta v \end{pmatrix} = \mathbf{M}^{-1}_{(s,v)} \begin{pmatrix} \delta T \\ -\delta p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_p/T & v\beta \\ \\ v\beta & v\kappa_T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ -\delta p \end{pmatrix}, \tag{10.30a}$$

en donde

$$\mathbf{M}_{(T,p)} = \begin{pmatrix} C_p/T & v\beta \\ \\ v\beta & v\kappa_T \end{pmatrix}. \tag{10.30b}$$

Y evaluando el producto *braket*, del argumento de la exponencial

$$\Phi = [\delta T \delta s - \delta p \delta v] = \begin{pmatrix} \delta T & -\delta p \end{pmatrix} \mathbf{M}_{(T,p)} \begin{pmatrix} \delta T \\ -\delta p \end{pmatrix} = < \psi_{(T,p)} | \mathbf{M}_{(T,p)} | \psi_{(T,p)} >,$$

tenemos que la distribución de estas fluctuaciones es:

$$P(\delta T, -\delta p) = P_0 \; exp\left\{-\frac{N_{\mathbf{S}}}{N_T}\frac{1}{2kT}\left(\frac{C_p}{T}\delta T^2 - 2v\beta(\delta p)(\delta T) + v\kappa_T \delta p^2\right)\right\}. \tag{10.31}$$

Y los promedios de las fluctuaciones al cuadrado son:

$$\left\langle \delta T^2 \right\rangle = \frac{N_T}{N_{\mathbf{S}}}\,\frac{kT^2}{C_v}, \tag{10.32a}$$

$$\left\langle \delta p^2 \right\rangle = \frac{N_T}{N_{\mathbf{S}}}\,\frac{\gamma kT}{v\kappa_T}, \tag{10.32b}$$

$$\langle \delta T \delta p \rangle = \frac{N_T}{N_{\mathbf{S}}}\frac{kT^2\beta}{\kappa_T C_v}. \tag{10.32c}$$

De estas últimas tres expresiones podemos generar la siguiente relación

$$\frac{\langle \delta T^2 \rangle \;\langle \delta p^2 \rangle}{\langle \delta T \delta p \,\rangle^2} = \frac{1}{1 - 1/\gamma}, \tag{10.32d}$$

que es otra desigualdad de Schwarz.

§58. Otras fluctuaciones

Hasta ahora hemos evaluado las fluctuaciones que resultan de la descripción termodinámica que inicia desde la representación de la energía $u = u(s, v)$ y que conduce a las otras representaciones que se derivan de ella, como son la representación de Helmholtz, $f = f(T, v)$, de la entalpía, $h = h(s, p)$ y la de Gibbs, $g = g(T, p)$. En cada caso, como se vió en la sección anterior, se obtuvieron los promedios del cuadrado de las fluctuaciones asociadas a los pares de variables independientes. Que en la rep-u son:

$$\left\langle \delta s^2 \right\rangle,\; \left\langle \delta v^2 \right\rangle.$$

En la rep-f:

$$\left\langle \delta T^2 \right\rangle,\; \left\langle \delta v^2 \right\rangle.$$

En la rep-h:

$$\left\langle \delta s^2 \right\rangle,\; \left\langle \delta p^2 \right\rangle.$$

Y en la rep-g:

$$\left\langle \delta T^2 \right\rangle,\; \left\langle \delta p^2 \right\rangle.$$

Y se obtuvieron también los promedios de los productos de las variables independientes, en cada representación:

$$\langle \delta s \delta v \rangle,\; \langle \delta T \delta v \rangle,\; \langle \delta s \delta p \rangle,\; \langle \delta T \delta p \rangle.$$

Sin embargo, nada impide preguntarnos por el promedio de otras fluctuaciones, que no aparecen entre las mencionadas anteriormente. Un ejemplo resulta de preguntarnos por el promedio de Φ:

$$\langle \Phi \rangle = \langle \delta T \delta s - \delta p \delta v \rangle \, .$$

Debemos observar que las fluctuaciones que faltan por calcular, corresponden a aquellas variables que aparecen multiplicándose en la ecuación de Gibbs: $du = Tds - pdv$. Ahí las variables independientes son (s, v) y vemos que los coeficientes que las multiplican son $(T, -p)$. Es decir que necesitamos calcular el promedio de los productos $(\delta T \delta s)$ y $(-\delta p \delta v)$, que son los necesarios para concer $\langle \Phi \rangle$. Para obtener estos promedios multipliquemos a la ecuación de Gibbs, aplicada a las fluctuaciones, por δT, es decir

$$\langle \delta T \ \delta u \rangle = T \langle \delta T \delta s \rangle - p \langle \delta T \delta v \rangle \, . \tag{10.33}$$

Y con ayuda de la ecuación $(10.30a)$, obtenemos

$$\langle \delta T \ \delta s \rangle = \frac{C_p}{T} \left\langle (\delta T)^2 \right\rangle - v\beta \langle \delta T \delta p \rangle \, ,$$

$$\langle \delta v \ \delta T \rangle = v\beta \left\langle \delta T^2 \right\rangle - v\kappa_T \langle \delta p \delta T \rangle \, .$$

Y de $(10.32a)$ y $(10.32c)$, resultan

$$\langle \delta T \delta s \rangle = \left(\frac{N_T}{N_S} \right) kT \tag{10.34}$$

y

$$\langle \delta v \ \delta T \rangle = 0.$$

Esta última ya la conocemos. Empleando nuevamente $(10.30a)$ obtenemos

$$\langle \delta p \ \delta v \rangle = v\beta \langle \delta p \ \delta T \rangle - v\kappa_T \left\langle \delta p^2 \right\rangle$$

y de $(10.32b)$ y $(10.32c)$, resulta

$$\langle \delta p \ \delta v \rangle = - \left(\frac{N_T}{N_S} \right) kT. \tag{10.35}$$

Finalmente podemos determinar que

$$\langle \Phi \rangle = \left(\frac{N_T}{N_S} \right) \ 2kT. \tag{10.36}$$

Con los anteriores resultados también determinamos que la ecuación (10.33), se reduce a

$$\langle \delta T \ \delta u \rangle = T \langle \delta T \ \delta s \rangle = \left(\frac{N_T}{N_S} \right) \ kT^2$$

Que también puede transformarse en

$$\left\langle \delta(\frac{1}{T})\delta u \right\rangle = -\left(\frac{N_T}{N_S}\right)\ k. \tag{10.37}$$

También es posible construir el promedio del cuadrado de las fluctuaciones en la densidad de energía:

$$\begin{aligned} \left\langle \delta u^2 \right\rangle &= \left\langle (T\delta s - p\delta v)^2 \right\rangle, \\ \left\langle \delta u^2 \right\rangle &= T^2 \left\langle \delta s^2 \right\rangle - 2pT \left\langle \delta s\ \delta v \right\rangle + p^2 \left\langle \delta v^2 \right\rangle, \\ \left\langle \delta u^2 \right\rangle &= \left(\frac{N_T}{N_S}\right)\left\{ kT^2 C_v + \frac{vkT}{\kappa_T}(T\beta - p\kappa_T)^2 \right\}. \end{aligned} \tag{10.38}$$

Aunque podemos determinar los promedios de muchas más combinaciones de variables, terminaremos con una particularmente importante desde el punto de vista fundamental.

Para apreciar el aspecto fundamental considere un sistema aislado. Su energía esta fija, es constante, no varía. Y a un sistema termodinámico como este no podemos determinarle su temperatura, ya que implica abrirlo e interaccionar térmicamente con él. Ahora consideremos un sistema en contacto con un baño, sabemos que esto fija la temperatura pero no la energía, ya que por estar en contacto térmico con el baño puede estar intercambiando energía en un amplio intervalo de valores. Desde el inicio del establecimiento de la estructura teórica de la Mecánica Cuántica se reconoció el *Principio de Complementariedad*[149] de Niels Bohr, y justamente esta clase de discusión Bohr la extendió a la termodinámica, afirmando que las fluctuaciones en la energía termodinámica, $\widetilde{\delta u}$, y las fluctuaciones en la temperatura, $\widetilde{\delta 1/T}$, deberían estar relacionadas a través de una constante fundamental, la *constante de Boltzmann*, k. Consideremos entonces, de la ecuación (10.38), que

$$\widetilde{\delta u} = \left\{\ \left\langle \delta u^2 \right\rangle\ \right\}^{1/2} = \left(\frac{N_T}{N_S}\right)^{1/2}\ \left\{ kT^2 C_v + \frac{vkT}{\kappa_T}(T\beta - p\kappa_T)^2 \right\}^{1/2}$$

y que, de la ecuación $(10.22a)$, tenemos

$$\widetilde{\delta\frac{1}{T}} = \left\langle (\delta\frac{1}{T})^2 \right\rangle^{1/2} = \left(\frac{N_T}{N_S}\right)^{1/2}\ \left\{ \frac{k}{T^2 C_v} \right\}^{1/2}.$$

Entonces el producto de las fluctuaciones es

$$\widetilde{\delta u}\ \widetilde{\delta\frac{1}{T}} = \left(\frac{N_T}{N_S}\right)\ k\left\{\ 1 + \frac{v(T\beta - p\kappa_T)^2}{T\kappa_T C_v}\ \right\}^{1/2} > k.$$

[149] Ver *Thermodynamic Uncertainty Relations*, Jos Uffink and Janneke van Lith, *Foundations of Physics*, **29**, 655, 1999.

Debemos notar que en la representación de la entropía, en donde $s = s(u, v)$, contiene toda la información termodinámica y donde las variables independientes son (u, v), para las cuales el paréntesis de Poisson es $\{u, v\} = 1$, **no** es posible considerar que las variables $(u, 1/T)$, sean variables canónicas conjugadas. En ninguna representación podrá ocurrir, ya que podemos ver, de la misma ecuación de Gibbs en la rep-s,

$$ds = (\frac{1}{T})du + (\frac{p}{T})dv.$$

que no hay transformada de Legendre que implique que las variables $(u, 1/T)$, sean variables canónicas conjugadas.

Podemos establecer comparaciones entre la ecuación de Gibbs en la rep-u, donde toda la información termodinámica está en la función $u = u(s, v)$:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv = Tds - pdv.$$

y la expresión equivalente de la mecánica, en términos del *hamiltoniano*, donde toda la información mecánica se encuentra en la función $H = H(q, p)$:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial q}\right)_p dq + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_q dp = -\dot{p}dq + \dot{q}dp.$$

y en donde (q, p) son las variables canónicas conjugadas y por ello resulta claro que el paréntesis de Poisson debe ser la unidad.

El Tao que puede decirse
No es el Tao absoluto.
Cuando todos en la tierra reconocen la belleza como belleza,
surge la fealdad.
Lao Tse.

Capítulo once
Termodinámica de procesos irreversibles

"...pasado, presente y futuro... son tan solo una ilusión".
Albert Einstein, en Ilia Prigogine.[150]

Todos los procesos reversibles, cuasiestáticos, de la termodinámica clásica, son una ilusión. En cambio los procesos reales duran un tiempo finito y en las regiones frontera en donde realmente ocurren los intercambios, los procesos son altamente inhomogéneos. Pero la termodinámica clásica nos proporciona el comportamiento final, el comportamiento extremo y si estamos interesados en predecir el tiempo de duración de un desequilibrio térmico, mecánico y químico, es decir, el tiempo de relajamiento al equilibrio, es necesario hacer una extensión de ella, de la termodinámica clásica, e incluir otras propiedades de los sistemas en interacción. Y si nuestro interés se encuentra en los sistemas fuera de equilibrio pero en un régimen estacionario, entonces las condiciones en las que el sistema se encuentre deben necesariamente de ser las de un sistema abierto: recibiendo energía, masa, etc. a una tasa tal de mantener la situación estacionaria. ¿Que clase de fenómenos pueden generarse? ¿hay sorpresas?

Los estados que describiremos podrán corresponder a estados muy cerca del estado equilibrio, y se tendrá la termodinámica de procesos irreversibles lineal, pero también pueden desarrollarse situaciones muy lejos del equilibrio. ¿Que clase de fenómenos se generan? La naturaleza exhibe claramente la fenomenología que conduce a la segunda ley de la termodinámica, la entropía se crea en todo proceso natural, irreversible, pero ¿cuánta se crea? debe de haber un límite para la producción de entropía.

En lo que sigue expondremos brevemente algunos de los procesos irreversibles, y su conexión con la termodinámica clásica a través de la segunda ley y la producción de entropía.

[150] ¿Tan solo una ilusión? *una exploración del caos al orden*, Ilya Prigogine, cuadernos infimos 111, 1988.

Lars Onsager

§59. Ecuaciones constitutivas

Intuituvamente conocemos un gran número de situaciones fisicas que corresponden a los fenómenos estudiados por la Termodinámica de Procesos Irreversibles (TPI).

i) Cuando colocamos a un sistema en contacto con un baño en los ejemplos de pizarrón de la termodinámica, no fue necesario decir que entre sistema y baño existía una superficie caracterizada por su conductividad térmica, porque siempre se pensó en que los procesos fuesen cuasiestáticos, el tiempo de duración de la interacción sistema-baño era infinito o se establecía rápidamente con una conductividad térmica infinita. Pero, hemos quedado que lo que ahora nos interesa es la vida real y cada material tiene también su propia y característica conductividad térmica y el flujo de calor ocurrirá, si hay diferencias de temperatura entre una región y otra. Esas regiones podrán encontrarse infinitesimalmente cerca, así que imaginaremos que existe un campo escalar de temperaturas, dependiente de la localización espacial y del tiempo: $T = T(\mathbf{x}, t)$. Dado ese campo escalar de temperatura, interesa determinar su gradiente

$$\nabla T(\mathbf{x}, t).$$

Ahora podemos suponer que existe una conección entre el flujo de calor y el gradiente de temperatura, y que son proporcionales. Tendremos un flujo de calor $\mathbf{J}_Q$, grande o pequeño dependiendo de la *conductividad térmica*, κ_0, del medio. Por ello definiremos ahora a la conductividad térmica del medio como aquella que cumple la relación:

$$\mathbf{J}_Q(\mathbf{x}, t) = -\kappa_0 \nabla T(\mathbf{x}, t), \tag{11.1}$$

en donde es claro que el flujo de calor tiene una dirección opuesta al gradiente de temperatura. Entonces diremos que la ecuación (11.1), la *ley de Fourier*, es una *ecuación constitutiva* y define a la conductividad térmica, κ_0.

ii) Pero seguramente el ejemplo más popular es la *ley de Ohm* que nos dice que la corriente eléctrica es proporcional al campo eléctrico aplicado, $\mathbf{E}(\mathbf{x},t) = -\nabla\varphi(\mathbf{x},t)$, donde φ es el potencial escalar eléctrico. Y la ley de Ohm la escribiremos como:

$$\mathbf{J}_e(\mathbf{x},t) = -\sigma_0\nabla\varphi(\mathbf{x},t), \tag{11.2}$$

que es otra ecuación constitutiva y que define a la *conductividad eléctrica* σ_0, del material.

iii) También es posible que en una región del sistema la concentración $C(\mathbf{x},t)$, de partículas sea mayor que en otra y en consecuencia, la tendencia natural es que ocurra el fenómeno de la difusión en un medio que estará caracterizado por el *coeficiente de difusión*, D_0. Se genera entonces una corriente de masa en dirección opuesta al gradiente de concentración:

$$\mathbf{J}_c(\mathbf{x},t) = -D_0\nabla C(\mathbf{x},t). \tag{11.3}$$

Esta es la *ley de Fick*, otra ecuación constitutiva y define al coeficiente de difusión.

iv) También podemos medir la viscosidad de un fluido. La viscosidad resulta de la fricción interna al fluido mismo. Por ejemplo considere la disposición de la *Fig.(11.1)*

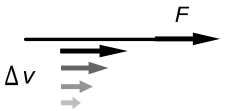


Fig.(11.1) Un plano es arrastrado por una fuerza $\mathbf{F}$ *en el interior de un fluido que lo frena.*

En la figura se tiene inicialmente un fluido que no fluye y un plano, del que apreciamos sólo su perfil. El fluido se adhiere a él. Si aplicamos una fuerza F para desplazar al plano se arrastrará también al fluido y la dinámica de este plano será diferente en ausencia o presencia del fluido. La inercia resultante tiene que ver con la viscosidad del fluido adherido al plano. Vemos que la velocidad con la que se desplaza el fluido decrece al alejarse del plano, qué tan rápido decrece es una medida de la viscosidad. Hay muchas técnicas diferentes que miden la viscosidad y para los fluidos clásicos proporcionan los mismos resultados, pero para el *helio superfluido*, no. Así que, si medimos la fuerza y el gradiente de velocidades, que son perpendiculares entre sí, a diferencia de los ejemplos anteriores, tenemos que la viscosidad cortante, η_0, es:

$$F = \eta_0 |\nabla v|, \tag{11.4}$$

que es la *ley de Newton*. Todas las relaciones constitutivas que se han mencionado, y otras más, se obtienen fenomenológicamente, por directa medición como ocurrió también en la termodinámica clásica. Son propiedades adicionales que caracterizan al material en estudio. Pero podemos hacer una hipótesis, lo más simple es suponer que los coeficientes de transporte: $(\kappa_0, D_0, \sigma_0, \eta_0)$, son independientes del gradiente aplicado y que no hay términos adicionales y superiores al gradiente, esto quiere decir que hemos supuesto un régimen lineal. Nuevamente es necesario agregar que también hay una descripción microscópica, cinética, que considera la manera en que ocurre el proceso de transporte, de energía, de masa, de carga y de momento a nivel molecular y que puede predecir el valor de los coeficientes de transporte: $(\kappa_0, D_0, \sigma_0, \eta_0)$, respectivamente.

§60. Efectos cruzados

En los ejemplos anteriores hemos dicho que la aplicación de un gradiente de algo, implica el flujo de algo, pero si simultáneamente existen varios gradiente de diferentes cantidades se observa que aparece un efecto cruzado. Por ejemplo:

i) La superposición de dos gradientes, un gradiente térmico y otro eléctrico, genera lo que se denomina termoelectricidad.

La corriente de calor resultante tiene dos contribuciones

$$\mathbf{J}_Q(\mathbf{x}, t) = -\kappa_0 \nabla T(\mathbf{x}, t) - \sigma_1 \nabla \varphi(\mathbf{x}, t),$$

la primera contribución es la convencional pero la segunda es el *efecto Peltier*. Estos gradientes generan también una corriente eléctrica

$$\mathbf{J}_e(\mathbf{x}, t) = -\sigma_0 \nabla \varphi(\mathbf{x}, t) - \kappa_1 \nabla T(\mathbf{x}, t).$$

ii) La superposición de dos gradientes, un gradiente térmico y otro gradiente de concentración, genera lo que se denomina termodifusión.

En este último, caso la corriente de calor resultante tiene dos contribuciones

$$\mathbf{J}_Q(\mathbf{x}, t) = -\kappa_0 \nabla T(\mathbf{x}, t) - D_1 \nabla C(\mathbf{x}, t),$$

es decir, el flujo de calor se origina por el gradiente de temperatura, que es la conducción térmica ordinaria, y por un gradiente de concentración. A esta última contribución se le llama *efecto Dufour*.

Pero es natural esperar que los gradientes también impliquen la ocurrencia de una corriente de masa

$$\mathbf{J}_c(\mathbf{x},t) = -D_0\nabla C(\mathbf{x},t) - \kappa_1\nabla T(\mathbf{x},t).$$

Entonces el flujo de masa se origina en el típico gradiente de concentración, pero también del gradiente de temperatura. A esta contribución se le denomina difusión térmica de masa.

Ahora vamos a introducir unas definiciones que nos permitirán escribir más compactamente las ecuaciones. De lo anterior hemos observado que si existen gradientes se generará una corriente. Entonces, denominemos a las fuerzas generadoras de las corrientes por X_i, es decir X_i podrá ser proporcional a cualquiera de los gradientes que hemos mencionado $(\nabla T, \nabla C, \nabla\varphi)$. Y las corrientes serán

$$J_i = L_{ij}X_j.$$

A los coeficientes L_{ij}, les llamaremos los coeficientes de transporte, y forman una matriz $\mathbf{L}$. Los elementos diagonales de $\mathbf{L}$ son los coeficientes que establecen la conexión directa entre la fuerza X_i y el flujo J_i. Los coeficientes fuera de la diagonal son los coeficientes fenomenológicos de Onsager, L_{ij}, donde el índice i se refiere al flujo y el indice j a la fuerza que lo genera. En general los coeficientes deben determinarse experimentalmente, los coeficientes directos son fácil de determinar pero no es así con los coeficientes responsables de los efectos cruzados. Onsager propuso una relación que ayuda a resolver en algo las dificultades. Onsager propuso que los coeficientes satisfacen:

$$L_{ij} = L_{ji},$$

en ausencia de campo magnético. Esta son las *relaciones recíprocas de Onsager*. Para probar estas relaciones Onsager requirió de la descripción estadística del sistema desde el punto de vista microscópico y muy particularmente de la simetría de las ecuaciones de movimiento microscópicas ante la inversión del tiempo $t \to -t$. Y si hay campos magnéticos y corrientes, también deberán cambiar de signo.

§61. Producción de entropía

Consideremos un volumen V. La cantidad total de entropía que hay en ese volumen esta dada por la integral

$$S = \int_V s(\mathbf{x},t)d^3\mathbf{x},$$

en donde $s(\mathbf{x},t)$ es la entropía por unidad de volumen. La segunda ley de la termodinámica asegura que si nuestro sistema se encuentra fuera de equilibrio, en el interior del volumen V tendremos una producción de entropía. Por ello el cambio total en la entropía deberá tener dos contribuciones: Una que proviene del exterior al volumen, d_eS, y que pasa a través de la superficie frontera del volumen, y otra contribución es la que se produce en su interior, d_iS, es decir que

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_eS}{dt} + \frac{d_iS}{dt},$$

donde, en términos de integrales:

$$\frac{d_eS}{dt} = -\int d\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}_s = \int_V \nabla \cdot \mathbf{J}_s \; d^3\mathbf{x}$$

y

$$\frac{d_iS}{dt} = \int_V \sigma(\mathbf{x},t) \; d^3\mathbf{x}.$$

Así es que la densidad de entropía debe satisfacer la ecuación:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \sigma(\mathbf{x},t),$$

en donde $\sigma > 0$ es la producción de entropía. Las ecuaciones de conservación no tienen términos, fuente o pozo, como en el caso que resultó para la entropía. Su presencia implicará la no conservación. Ahora podemos determinar la estructura de σ para un caso muy simple, para ello tenemos que recordar que al final del inciso §29, dedicado a calcular la cantidad de entropía creada. Al poner en contacto a dos sistemas a temperaturas diferentes, se obtuvo

$$\Delta S_{universo} = \frac{C_V}{4\,T_1^2}\,(\Delta T)^2 - \frac{C_V}{32\,T_1^4}\,(\Delta T)^4 + ...$$

Si nos quedamos sólo a orden cuadratico en ΔT, estaremos en el régimen lineal, y

$$\Delta S_{universo} = \frac{C_V}{4\,T_1^2}\,(\Delta T)^2.$$

Existe una interface, entre una región y otra, de anchura L, tal que la cantidad

$$\frac{\Delta T}{L} \sim \nabla T,$$

se ha aproximado por el gradiente de la temperatura. Entonces

$$\Delta S_{universo} \sim \frac{C_V L^2}{4}\,(\frac{\nabla T}{T})^2.$$

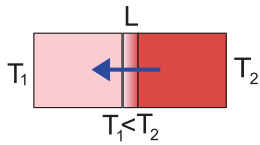


Fig.(11.2) Dos sistemas finitos, en contacto térmico y a temperaturas diferentes evolucionan al equilibrio, como en §29.

La ecuación constitutiva, dada por la ecuación (11.1), la podemos emplear en la expresión para la cantidad de entropía creada, resultando que

$$\Delta S_{universo} \sim \frac{C_V L^2}{4} \left(\frac{\nabla T}{T}\right)\left(-\frac{\mathbf{J}_Q}{\kappa_0 T}\right).$$

Y entonces la cantidad de entropía que se crea por unidad de tiempo es

$$\dot{S} = \frac{\Delta S_{universo}}{\Delta t} \sim \frac{C_V L^2}{4\kappa_0 \Delta t}\left(-\frac{\nabla T}{T^2}\right)\mathbf{J}_Q.$$

Pidiendo que

$$\frac{C_V L^2}{4\kappa_0 \Delta t} = 1,$$

resulta que

$$\dot{S} = \left(-\frac{\nabla T}{T^2}\right)\mathbf{J}_Q.$$

Si llamamos $X = -\nabla T/T^2 = \nabla 1/T$ a la fuerza termodinámica que genera esa corriente, entonces la producción de entropía es

$$\dot{S} = \mathbf{X}\cdot\mathbf{J}_Q.$$

Lo anterior se ha obtenido para un ejemplo simple y particular, sin embargo es posible mostrar en general que la producción de entropía σ tiene una estructura:

$$\sigma = X_i J_i,$$

y dado que la corriente en términos de los coeficientes de Onsager es

$$J_i = L_{ij} X_j.$$

Finalmente la producción de entropía, resulta

$$\sigma = X_i L_{ij} X_j > 0.$$

Apéndice

Dimensiones equivalentes

* ***longitud***

  $km = 10^3\ metros = 0.621\ millas$
  $milla = 5280\ pies$
  $m = 3.2808\ pies = 39.37\ pulgadas$
  $cm = 10^{-2}\ m$
  $mm = 10^{-3}\ m$
  $\mu m = 10^{-6}\ m$
  $\mathring{A} = 10^{-10}\ m = 10^{-8}\ cm$

* ***volumen***

  $litro = 10^{-3}\ m^3$
  $galón = 0.1338\ pies^3 = 3.785\ litros$

* ***tiempo***

  $h = 60\ min = 3600\ s$
  $ms = 10^{-3}\ s$
  $\mu\ s = 10^{-6}\ s$
  $ns = 10^{-9}\ s$

* ***masa***

  $kgr = 10^3\ gr = 2.2046\ libramasa = 6.8521 \times 10^{-2}\ slug$
  $slug = librafuerza \cdot s^2/pie = 32.174\ libramasa$

* ***fuerza***

  $N = kg \cdot m/s^2$
  $d = gr \cdot cm/s^2$
  $librafuerza = 4.448 \times 10^5\ d = 4.448\ N$

* ***energía***

  $joule = N \cdot m = kg \cdot m^2/s^2$
  $erg = 10^{-7}\ joule$
  $ev = 1.602 \times 10^{-12}\ erg = 1.602 \times 10^{-19}\ joule$

$cal = 4.186\ joule$
$Btu = 778.16\ pie \times libra fuerza = 252\ cal = 1055.0\ joule$

* *potencia*
$Watt = W = joule/s = kg \cdot m^2/s^3$
$hp = 746\ W = 550\ pies \times libra fuerza/s = 2545\ Btu/h$

* *presión*
$atm = 760\ torr = 101,325\ N/m^2$
$bar = 10^5\ N/m^2$
$Pascal = Pa = N/m^2 = 0.9869 \times 10^{-5}\ atm$

* *viscosidad*
$[\eta] = Ns/m^2 = kgr/(m \cdot s) = 10\ Poise$

* *escalas*
$yocto = 10^{-24}$
$zepto = 10^{-21}$
$atto = 10^{-18}$
$femto = 10^{-15}$
$pico = 10^{-12}$
$nano = 10^{-9}$
$\mu = micro = 10^{-6}$
$mili = 10^{-3}$
$centi = 10^{-2}$
$deci = 10^{-1}$
$deca = 10^{1}$
$hecto = 10^{2}$
$kilo = 10^{3}$
$mega = 10^{6}$
$giga = 10^{9}$
$tera = 10^{12}$
$peta = 10^{15}$
$exa = 10^{18}$
$zetta = 10^{21}$
$yotta = 10^{24}$

Constantes fundamentales

*

Constante de Planck: $h = 6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$

Velocidad de la luz: $c = 2.998 \times 10^{8}\ m/s$

Número de Avogadro: $N_0 = 6.022 \times 10^{23}\ part/(gramo - mol)$

Constante universal de los gases: $\Re = 8.3143\ J/(gramo - mol\ kelvin)$
$\Re = 82.06 cm^3 atm/(mol\ kelvin)$

Constante de Boltzmann: $k = \Re/N_0 = 1.380 \times 10^{-23} J/kelvin$

Constante de gravitación: $G = 6.67 \times 10^{-8} cm^3/grs^2 = 6.67 \times 10^{-11} Nm^2/kg^2$

Carga eléctica: $e = 1.6021 \times 10^{-19} C$

* *propiedades*

Punto crítico del agua:

$$(T_c = 374.14^o C, p_c = 22.09 MPa) = (647.29K, 218 atm)$$

Calor latente de vaporización:

Para convertir agua a vapor de agua, a 100^0C y presión de una atmósfera, se requieren de 580 calorias por gramo

Calores latentes de vaporización y de fusión de algunas sustancias a la presión de referencia de una atmosférica, en Joules por mol:

Helio: $q_{vap} = 80$, $q_{fus} = ---$
Agua: $q_{vap} = 40,500$, $q_{fus} = 5,980$
Oxígeno: $q_{vap} = 6,820$, $q_{fus} = 442$
Mercurio: $q_{vap} = 59,110$, $q_{fus} = 2,350$

* Tensión superficial de agua-aire a $20^0 C$
$\sigma = 72.75 dinas/cm$

* Masa del Sol: $M_\odot \sim 2 \times 10^{33} gr$
Radio Solar: $R_\odot \sim 7 \times 10^{10} cm$
Constante Solar: $1.94\ cal/cm^2 min$
Diámetro de la Tierra: $12,740\ Km$
Masa de la Tierra: $6 \times 10^{21}\ Ton$

* Masas atómicas:

$$H = 1.0080\ gr$$
$$C = 12.011\ gr$$
$$O = 15.9994\ gr$$
$$Na = 22.9898\ gr$$
$$Cl = 35.453\ gr$$

Referencias

"What I see in Nature is a magnificent structure that we can comprehend only very imperfectly, and that must fill a thinking person with a feeling of humility. This is a genuinely religious feeling that has nothing to do with mysticism."

Albert Einstein (1879-1955).

"It troubles me that the public sees physics only as the mother of technology. No one any longer pays attention to —if I may call it— the spirit of physics, the idea of discovery, the idea of understanding. I think it's difficult to make clear to the non-physicist the beauty of how it fits together, of how you can build a world picture, and the beauty that the laws of physics are immutable".

Hans Albrecht Bethe (1906-2005).

- *Heat and Thermodynamics*
  M. Zemansky, McGraw-Hill, (1957)
- *Thermodynamics*
  H.B. Callen, John Wiley, 1960, (1985)
- *Generalized Thermodynamics*
  Laszlo Tisza, The M.I.T. Press, (1966)
- *Lectures on Matter and Equilibrium*
  Terrell l. Hill, W.A. Benjamin, Inc. (1966)
- *Thermodynamics*
  Max Planck, Dover Publications, Inc.
- *The Elements of Classical Thermodynamics*
  A.B. Pippard, Cambridge University Press. (1963)
- *Introducción a la Termodinámica Clásica*
  L. Garca-Colín S., Editorial Trillas, (1986)
- *A course in Thermodynamics, Volume One, Volume Two*
  Joseph Kestin, Hemisphere Publishing Corporation, (1979)
- *Thermodynamics*
  R. Kubo, North-Holland, (1968)
- *Thermodynamics*
  I. P. Bazarov, Edición Revolucionaria, Instituto del Libro. Habana.

○ *An Introduction to Thermodynamics, The Kinetic Theory of Gases, and Statistical Mechanics*
F. W. Sears, Add. Wesley. (1952)

• *Ferroelectric Crystals*
Franco Jona and G. Shirane, Dover Pub. 1993.

• *La proyección del hombre historia de la física clásica*
John D. Bernal, Siglo XXI editores, 1975

• *Faraday, Maxwell, and Kelvin*
D. K. C. MacDonald,Anchor Books, 1964

• *The Quest for the Absolute Zero*
K.Mendelssohn, McGraw-Hill

• *La búsqueda del cero absoluto*
K.Mendelssohn, Biblioteca para el Hombre Actual, MacGraw-Hill, 1965

• *Toward Absolute Zero*
E.G.D. Cohen, American Scientist, **65***, 1977.*

• *Cerca del Cero Absoluto*
V. Edelmán, Mir

• *The Genesis of Quantum Therory (1899-1913)*
Armin Hermann, The Massachusetts Institute of Technology Press (1971)

• *Introduction to concepts and Theories in Physical Science*
Gerald Holton. Addison Wesley, (1973).

• *La teoría de cuerpo negro y la discontinuidad cuántica, 1894-1912*
Thomas S. Kuhn. Alianza Editorial (1978).

• *The Theory of Heat Radiation.*
Max Planck, Dover Pub.

• *"Una autobiografía científica"*
Max Planck, publicada en "Ensayos científicos" de *Ciencia y Desarrollo*, 1978, 1980, ISBN 968-823-006-5.

• *Thermodynamics and Statistical Mechanics*
Vol.V.
Arnold Sommerfeld, (sección 20) Academic Press.

• *De la Máquina de Vapor al Cero Absoluto*
L. García-Colín S., La Ciencia desde México. no. 5

• *La Naturaleza Estadística de la Teoría de los Cuantos*
Leopoldo García-Colín S., Universidad Autónoma Metropolitana (Unidad Iztapalapa), Colección CBI (1987)

• "*Michael Faraday:* Un genio de la física experimental"
la **Ciencia** desde méxico/136. Gerardo Carmona, *et al.*

• *"La termodinámica de la vida"*
que aparece en: *" ¿Tan solo una ilusión?" una exploración del caos al orden*
Ilya Prigogine, cuadernos infimos 111

• *"Van der Waals in his time and the present, revival-opening address"* in van der Waals Centennial Conference on Statistical Mechanics, Amsterdam, 27-31 August 1973, North-Holland, 1974, J. De Boer

• *"Catastrophe Theory"* for scientists and enginieers
Robert Gilmore, Dover Pub, Inc. 1981

• *"Catastrophe Theory"* and its applications
Tim Poston and Ian Steward, Dover Pub. Inc. 1978.

• *Theory of superconductivity*
J. Bardeen, Encyclopedia of Physics, Edited by S. Flügge, Springer-Verlag, Berlin, 1956, Vol. XV.

• *Fahrenheit and Celsius, A history*
Edwin R. Jones, Jr., en The Physics Teacher, november, 1980, pp. 19-20.

• *"The Barkhausen effect"*
Gianfranco Durin and Stefano Zapperi, Cond.-Mat., Apr. 2004, en el apéndice de este artículo se encuentra la traducción al inglés del trabajo original de Barkhausen.

• Weinhold, F., J. Chem.Phys. **63(6)**, 2479 (1975)

• *"The structure of a new phase of ice"*
C. Lobban, J. L. Finney, W. F. Kuhs, *nature*, **vol. 391** 15 January 1998

• *"Critical point phenomena: universal physics at large length scales"*
Alastair Bruce and David Wallace, *The new physics*, edited by Paul Davies (1989)

Scientific American

• *"Problemas fisicos de muchas escalas de longitud"*
K. Wilson, Scientific American, Octubre (1979)(castellano)

• *"Catastrophe Theory"*
E. C. Zeeman, Scientific American, april 1976: pag, 65.

• *"Melting below zero"*
J. S. Wettlaufer and J. G. Dash, Scientific American, 2000 february.

"New methods for approaching absolute zero", de Olli V. Lounasmaa, Scientific American.

"Nuclear magnetic ordering at nanokelvin temperatures" Olli V. Lounasmaa, Physics Today, Oct. 1989, pág.26.

Índice analítico

absorbancia, 410
aditividad de la entropía, 297
agua, 17, 32, 97, 223, 225
aislamiento adiabático, 113
Amontons, 44, 230
Andrews, 64
Avogadro, 47

baño térmico, 143
Bartoli, 414
Black, 108
Boltzmann, 14
Born, 212
bosón, 18, 99
Boyle, 44

Cailletet, 252
calórico, 110
calor, 110
calor latente, 123, 136
calor latente de vaporización, 345
cambios infinitesimales, 28
campo coercitivo, 78
campo interno, 20, 71
capacidad térmica, 122, 124, 133, 222, 274, 275
capacidad térmica de un sólido magnético, 258
Carathéodory, 131, 211
Carnot, 14
catástrofes, 59
cavidad de Wien, 411
ciclo de Carnot, 135, 142, 146, 149, 152, 156
ciclo de Carnot en (T, S), 159
ciclo de Carnot infinitesimal, 231
ciclo Diesel, 164
ciclo Joule, 179
ciclo Otto, 162
ciclo Rankine, 161
ciclo Sargent, 181
Clausius, 14, 205
Clausius-Clapeyron, 232, 340
coeficiente de absorción inducida, 441
coeficiente de emisión espontánea, 441
coeficiente de emisión inducida o estimulada, 442
coeficiente de Joule-Kelvin, 248
componentes químicas, 328
comportamiento universal, 42, 46
compresibilidad isotérmica κ_T, 31
compresor, 171, 186
condiciones de equilibrio, 321
condiciones de estabilidad intrínseca, 327
conductividad infinita, 386, 392
conexión entre las ecuaciones de estado, 219
conjunto microcanónico, 302
constante de Boltzmann, 47
constante de Curie, 70
constante universal de los gases, 46
constantes de van der Waals, 56
constricciones, 21
contracción garavitacional, 446
corolario del teorema de Carnot, 200
cuadro mnemotécnico de Max Born, 317
cuerpo negro, 410
curva de inversión, 248
curva espinodal, 59, 60

Debye, 255
densidad espectral de energía, 423
desarrollo del virial, 54, 103
desigualdad de Clausius, 149, 200, 203
desmagnetización adiabática, 245, 256
desplazamiento virtual, 319
despresurización adiabática, 244
diamagnetismo, 18, 76
diamagnetismo perfecto, 76, 393
Dirac, 446
distribución de Planck, 440
dominios magnéticos, 79
Dulong-Petit, 269

ecuación de Berthelot, 53
ecuación de Dieterici, 53
ecuación de estado calórica, 110
ecuación de estado de Onnes, 54
ecuación de estado térmica, 26
ecuación de Euler, 295, 299
ecuación de Gibbs, 224, 292
ecuación de Gibbs-Duhem, 300
ecuación de van der Waals, 53
ecuación fundamental, 293
ecuaciones constitutivas, 472
ecuaciones de estado en la rep-U, 293
efecto Meissner, 390
efectos cruzados, 474
eficiencia de una máquina, 148
Einstein, 16, 269, 440
electronegativos, 82
electropositivos, 83
energía interna, 110
entalpía, 168, 225, 313
entropía, 131, 190
entropía de la radiación, 419
entropía y probabilidad, 457
enunciado de Clausius, 196
enunciado de Kelvin, 195
espejo perfecto, 410
estabilidad, 32, 59, 124
estado crítico, 53
estado inestable, 61
estado metaestable, 59
estrangulamiento de un gas, 168, 245
excitaciones del campo, 444
expansión libre, 126
expansión libre de la radiación, 183
expansión térmica isobárica, 32
expansión térmica-isobárica β de van der Waals, 61

factor de compresibilidad, 54
Faraday, 50
fases saturadas, 66
fermión, 18, 99
ferroeléctrico, 371
ferroeléctricos, 18, 259
ferromagnetismo, 77
ferromagnetos, 18
figuras de Chladni, 13
forma Pfaffiana, 137, 207
función de Langevin, 73
función homogénea de orden cero, 298
función homogénea de primer orden, 298

gas ideal, 42, 128, 146, 169, 301
Giauque, 255
Gibbs, 14, 291

helio, 17, 99, 223, 381
Helmholtz, 14
Hess, 14, 137
histéresis, 21, 78

inalcanzabilidad del cero absoluto, 278

jacobianos, 309, 326
Joule, 14, 107

Kapitza, 100, 101, 171, 251
Kelvin, 14

línea-λ, 100

líneas de coexistencia en (p,T) del agua, 98
líneas de coexistencia en (p,T) del carbón, 97
líneas de coexistencia en (p,T) del He^4, 101
líneas de coexistencia en (p,T) típica, 96
Lagrange, 11
Langevin-Weiss, 72
Legendre, 291
ley cero, 15, 21, 24
ley de estados correspondientes, 57
ley de Kirchhoff, 421
ley de Stefan-Boltzmann, 153, 222, 413
ley de Trouton, 347
ley de Wien, 423, 429
London (Heinz), 263

magnetón de Bohr, 255
magnetización de saturación, 73
magnetización isotérmica, 256
magnetización remanente, 78
Mayer, 14
muerte térmica del universo, 206

número de Avogadro, 47
número molar, 45
Neganov, 263
Nernst, 16, 269

Onnes, 100
oscilador de Planck, 429

parámetro de orden, 365
parámetro externo, 20
parámetro interno, 20
parámetro macroscópico, 20
paréntesis de Poisson, 309
paraeléctricos, 18
paramagneto, 18, 77, 149
paramegneto ideal, 68
pared aislante, 22
pared diatérmica, 23
Paschen, Lummer y Pringsheim, 437
piezoeléctricos, 259
Planck, 14, 16, 226, 270
plasmas, 261
Postulados, 294
potencial Ψ, 315
potencial Υ, 316
potencial de Gibbs, 225, 314
potencial de Helmholtz, 224, 312
potencial químico de la radiación, 418
presión de radiación, 152
presión interna, 52
primera ley, 15, 122, 149
primera ley para sistemas abiertos, 167
principio extremal, 318
proceso adiabático, 129
proceso cíclico, 112, 145
proceso irreversible, 131, 191
proceso isobárico, 129
proceso isocórico, 129
proceso isotérmico, 129
proceso politrópico, 129, 135
proceso reversible, 191
procesos de enfriamiento, 243
producción de entropía, 216, 475
punto crítico, 55

radiación cósmica de fondo, 207
radiación térmica, 152, 408
reflectancia, 410
refrigerador de dilución, 263
regla cíclica, 30
regla de las fases de Gibbs, 331
regla del inverso, 30
relaciones de Maxwell, 225, 310
relajación de constricciones, 304
representación S, 292
representación U, 293
resonancia, 433
respuesta, 20, 24, 31, 292
Rubens y Kurlbaum, 438
ruido de Barkhausen, 80

Savery, 160
segunda ley, 16, 226
segunda ley para sistemas abiertos, 232
sistema aislado, 22
sistema compuesto, 22
sistema mecánico ideal, 143
sistema no ordinario, 110
sistema ordinario, 110, 124
sistemas simples, 27
sistemas termodinámicos, 19
sublimación, 96
superconductores, 386
superconductores de London, 396
superficie (p, v, T) del agua, 97
superficie (p, v, T) del He^4, 100
superficie (p, v, T) típica, 96
superfluidez de Landau, 398
superfluidos, 381
susceptibilidad, 31
susceptibilidad eléctrica, 260
susceptibilidad magnética, 76
susceptibilidades termodinámicas, 31

Tabla (2.01.) nobles, 89
Tabla (2.02.) alcalinos, 90
Tabla (2.03.) halógenos, 90
Tabla (2.04.) cadenas de carbón, 90
Tabla (2.05.) familia del metano, 91
Tabla (2.06.) halógenos ligados al hidrógeno, 91
Tabla (2.07.) familia del oxígeno con dos hidrógenos, 91
Tabla (2.08.) familia del nitrógeno con tres hidrógenos, 92
Tabla (2.09.) valores críticos de los nobles, 94
Tabla (2.10.) valores críticos de los halógenos, 94
Tabla (2.11.) constantes de van der Waals para los nobles, 95
Tabla (2.12.) constantes de van der Waals para los halógenos, 95
Tabla (2.13.) primera ionización de los nobles, 99
Tabla (2.14.) primera ionización de los halógenos, 99
Tabla (2.15.) primera ionización de los alcalinos, 99
tabla periódica de los elementos, 82
temperatura absoluta, 226
temperatura de Curie, 27, 71
temperatura superficial de la Tierra, 448
temperatura superficial del Sol, 448
teoría de Ginzburg-Landau, 401
teorema de Carnot, 198
teorema de Kirchhoff, 421
tercera ley, 16, 269, 393
termodinámica de procesos fuera de equilibrio, 471
tobera, 170
trabajo adiabático, 113, 147
trabajo isotérmico, 146
trabajo mecánico, 110, 114
trabajo mecánico en un dieléctrico, 117
trabajo mecánico en un gas, 115
trabajo mecánico en un imán, 118
trabajo mecánico para cambiar el número de partículas, 121
trabajo mecánico para crear superficie, 120
transformaciones de Legendre, 306
transición λ, 383
transiciones de fase, 28
transiciones de fase de primer orden, 344
transiciones de fase de segundo orden, 349
transitividad del equilibrio térmico, 24
transmitancia, 410

transparente perfecto, 411
turbina, 171

universo termodinámico, 109

van der Waals, 51, 52, 156
van der Waals y sus exponente crítico β, 364, 370
van der Waals y sus exponente crítico δ, 363
van der Waals y sus metaestables, 355, 358
variables canónicas conjugadas, 309
variables de estado, 21
variables extensivas, 22
variables intensivas, 22
variables reducidas, 56
velocidad adiabática del sonido, 175
velocidad del sonido, 35
velocidad isotérmica del sonido, 175
volumen molar, 45

Termodinámica clásica,
editado por la Facultad de Ciencias de la
Universidad Nacional Autónoma de México,
se terminó de imprimir el 30 de marzo de 2016
en los talleres de Suache, S. A. de C. V.
Sur 103.605, col. Sector Popular, Iztapalapa.
C. P. 09060. Ciudad de México.

El tiraje fue de 1000 ejemplares.

Está impreso en papel cultural book de 60grs.

Tipo de impresión: offset.

Cuidado de la impresión:

Patricia Magaña Rueda